

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6902011号  
(P6902011)

(45) 発行日 令和3年7月14日(2021.7.14)

(24) 登録日 令和3年6月22日(2021.6.22)

(51) Int.Cl.

F 1

GO3F 7/11	(2006.01)	GO3F 7/11	501
CO8F 220/24	(2006.01)	CO8F 220/24	502
CO8F 220/06	(2006.01)	CO8F 220/06	
CO8L 33/16	(2006.01)	CO8L 33/16	
HO1L 21/027	(2006.01)		

請求項の数 10 外国語出願 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-231034 (P2018-231034)  
 (22) 出願日 平成30年12月10日 (2018.12.10)  
 (65) 公開番号 特開2019-120933 (P2019-120933A)  
 (43) 公開日 令和1年7月22日 (2019.7.22)  
 審査請求日 平成30年12月14日 (2018.12.14)  
 (31) 優先権主張番号 62/612,512  
 (32) 優先日 平成29年12月31日 (2017.12.31)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 米国(US)

(73) 特許権者 591016862  
 ローム アンド ハース エレクトロニクス マテリアルズ エルエルシー  
 Rohm and Haas Electronic Materials LLC  
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ州  
 752、マールボロ、フォレスト・ストリート 455  
 (74) 代理人 110000589  
 特許業務法人センダ国際特許事務所

最終頁に続く

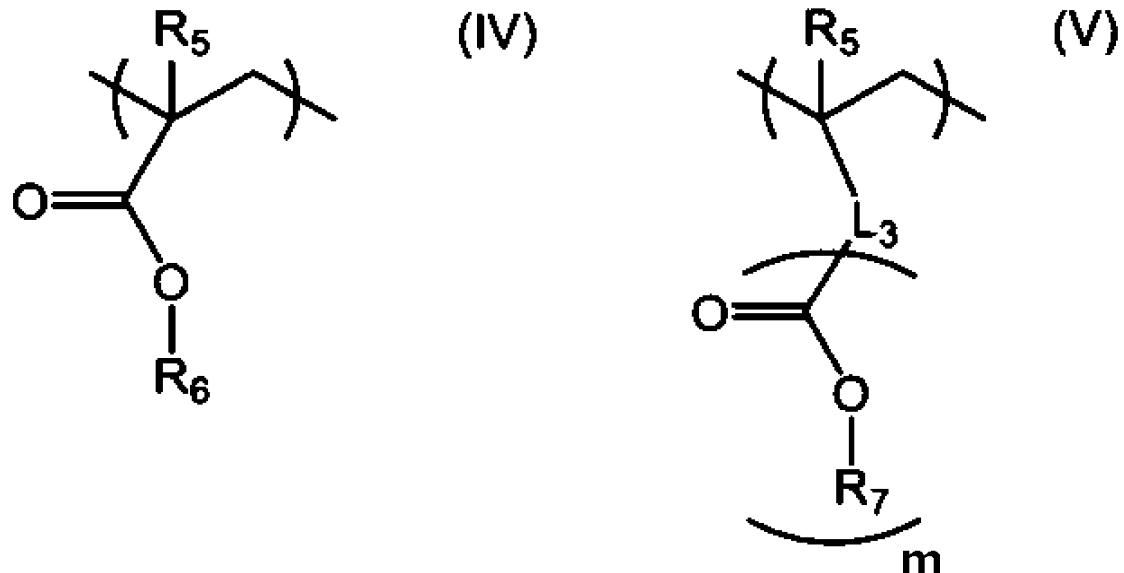
(54) 【発明の名称】フォトレジストトップコート組成物およびフォトレジスト組成物を処理する方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

フォトレジストトップコート組成物であって、  
 水性塩基可溶性であり、前記組成物の全固形分に基づいて、70 ~ 95 重量%の量で存在する第1のポリマーと、  
 一般式(IV)の繰り返し単位および一般式(V)の繰り返し単位を含む第2のポリマーと、  
 光酸発生剤および熱酸発生剤からなる群から選択される酸発生剤化合物と、  
 溶媒と、を含み、

【化1】

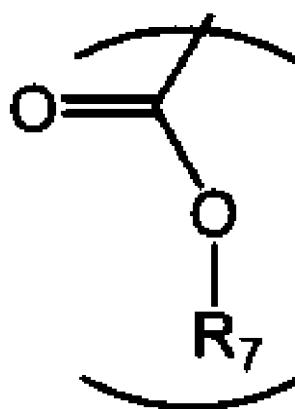


式中、R<sub>5</sub>は独立して、H、ハロゲン原子、C1-C3アルキル、またはC1-C3ハロアルキルを表し、R<sub>6</sub>は、直鎖、分岐、または環状のC1-C20フルオロアルキルを表し、R<sub>7</sub>は、直鎖、分岐、または環状のC1-C20フルオロアルキルを表し、L<sub>3</sub>は、多価連結基を表し、mは、1~5の整数であり、前記第2のポリマーは、非フッ素化側鎖を含まず、前記第2のポリマーは、前記組成物の全固形分に基づいて、3~20重量%の量で存在する、フォトレジストトップコート組成物。

【請求項2】

L<sub>3</sub>が、-C(O)OCH<sub>2</sub>-を表し、前記構造：-C(O)OCH<sub>2</sub>-のメチレン基の炭素原子が前記構造：

【化2】



のカルボニル基の炭素原子に結合している、請求項1に記載のフォトレジストトップコート組成物。

【請求項3】

R<sub>6</sub>が、分岐状である、請求項1または2に記載のフォトレジストトップコート組成物。

【請求項4】

R<sub>6</sub>が、ペルフルオロ化されている、請求項1~3のいずれかに記載のフォトレジストトップコート組成物。

【請求項5】

前記第1のポリマーが、一般式(I)の繰り返し単位および一般式(II)の繰り返し単位を含み、

10

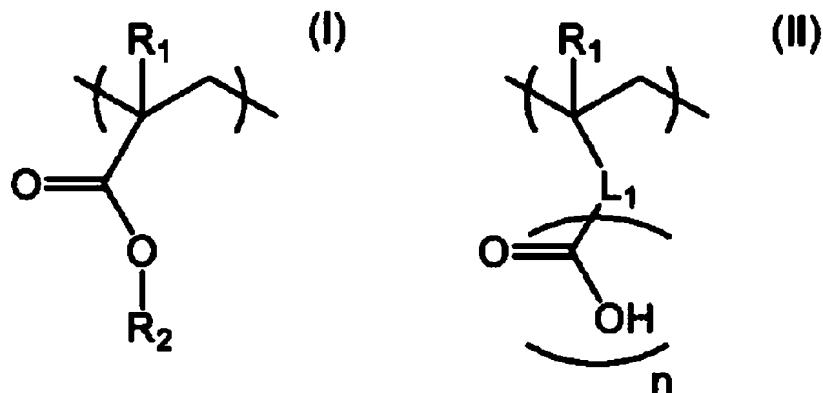
20

30

40

50

【化3】



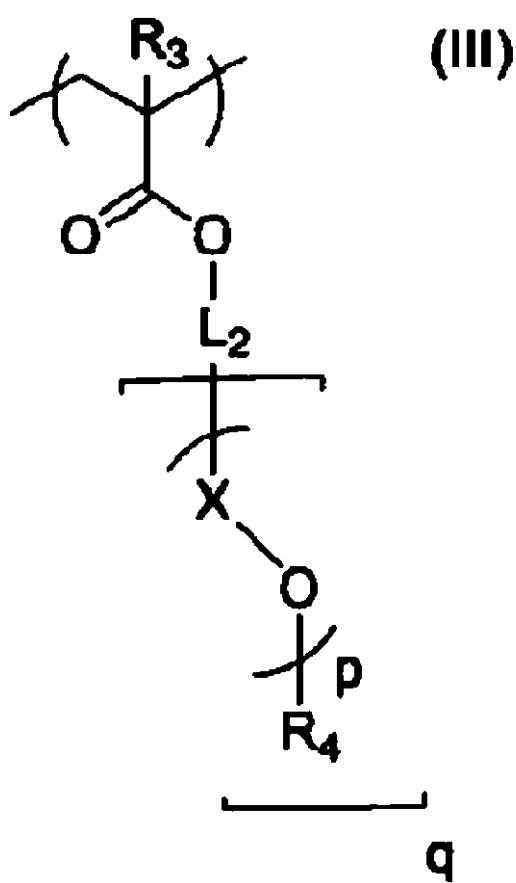
10

式中、R<sub>1</sub>は独立して、H、ハロゲン原子、C1-C3アルキル、またはC1-C3ハロアルキルを表し、R<sub>2</sub>は、任意に置換されている直鎖、分岐、または環状のC1-C20アルキル、L<sub>1</sub>は、単結合または多価の連結基を表し、nは、1~5の整数である、請求項1~4のいずれかに記載のフォトレジストトップコート組成物。

【請求項6】

前記第1のポリマーが、一般式(III)の繰り返し単位を含み、

【化4】



20

30

40

式中、R<sub>3</sub>は、H、ハロゲン原子、C1-C3アルキル、またはC1-C3ハロアルキルから選択され、R<sub>4</sub>は独立して、置換もしくは非置換のC1-C12アルキル、または置換もしくは非置換のC5-C18アリールから選択され、Xは、C2-C6置換または非置換アルキレン基であり、Xは、任意に1つ以上の環を含み、R<sub>4</sub>と一緒にになって任意に環を形成し得、L<sub>2</sub>は、単結合または連結基であり、pは、1~50の整数であり、qは、1~5の整数である、請求項1~5のいずれかに記載のフォトレジストトップコート組成物。

50

## 【請求項 7】

前記溶媒が、有機系溶媒である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のフォトレジストトップコート組成物。

## 【請求項 8】

コーティング基板であって、  
基板上のフォトレジスト層と、

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のフォトレジストトップコート組成物から形成された、  
前記フォトレジスト層上のトップコート層と、を含む、コーティング基板。

## 【請求項 9】

フォトレジスト組成物を処理する方法であって、

10

( a ) フォトレジスト組成物を基板上に塗布して、フォトレジスト層を形成することと、

( b ) 前記フォトレジスト層上に、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のフォトレジストトップコート組成物を塗布して、トップコート層を形成することと、

( c ) 前記トップコート層および前記フォトレジスト層を活性化放射線に露光することと、

( d ) 前記露光されたトップコート層およびフォトレジスト層を現像剤と接触させて、  
レジストパターンを形成することと、を含む、方法。

## 【請求項 10】

前記トップコート層が、スピンドルコーティングによって形成され、前記第 2 のポリマーが  
、前記スピンドルコーティング中に前記トップコート層の上表面へと移動し、前記トップコート層の上表面が、前記第 2 のポリマーから本質的になる、請求項 9 に記載の方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、フォトレジスト組成物上に塗布され得るフォトレジストトップコート組成物  
に関する。本発明は、半導体素子の形成のための液浸リソグラフィープロセスにおける  
トップコート層として、特定の適用性を見出す。

## 【背景技術】

## 【0002】

30

フォトレジストは、像を基板に転写するために使用される。フォトレジスト層が基板上  
に形成され、その後フォトレジスト層はフォトマスクを通して活性化放射線源に露光され  
る。フォトマスクは、活性化放射線に対して不透明である領域と、活性化放射線に対して  
透明である他の領域とを有する。活性化放射線への露光は、フォトレジストコーティング  
の光誘導性の化学的変換を提供して、これによりフォトマスクのパターンをフォトレジ  
ストコーティング基板に転写する。露光の後、フォトレジストはベークされ、現像剤溶液  
との接触によって現像されて、基板の選択的処理を可能にするレリーフ像を提供する。

## 【0003】

半導体素子においてナノメートル (nm) 規模の特徴サイズを達成するための 1 つのア  
プローチは、より短い波長の光を使用することである。しかしながら、193 nm 未満で  
透明である材料を発見する困難により、より多くの光をフィルム中に集光するための液体  
の使用によって、液浸リソグラフィープロセスにおけるレンズの開口数の増加につながっ  
ている。液浸リソグラフィーは、造影装置（例えば、ArF 光源）の最終表面と、基板上  
の最初の表面、例えば、半導体ウェーハとの間に、比較的高い屈折率の流体、典型的には  
水を用いる。

40

## 【0004】

液浸リソグラフィーにおいて、液浸流体とフォトレジスト層との直接接触は、液浸流体  
中への、フォトレジストの構成要素の浸出をもたらし得る。この浸出は、光学レンズの汚  
染を引き起こし、液浸流体の有効屈折率および透過特性の変化をもたらし得る。この問題  
を対処するために、フォトレジストトップコート層は、液浸流体と下のフォトレジスト層

50

との間のバリア層として導入された。

#### 【0005】

所与の走査速度について小さい後退接触角 (RCA) を呈するトップコートは、水跡欠陥をもたらし得る。これらの欠陥は、露光ヘッドがウェーハを横切って移動するときに水滴が残されると生じる。結果として、水滴へのレジスト構成要素の浸出のためにレジスト感受性が変化され、水が下のレジスト内へと浸透し得る。例えば、Self-segregating Materials for Immersion Lithography, Daniel P. Sanders et al., Advances in Resist Materials and Processing Technology XXV, Proceedings of the SPIE, Vol. 6923, p. 692309-1 - 692309-12 (2008)、ならびに Gallagher らに対する米国特許出願第 2007/0212646 A1 号および Wang らに対する第 2010/0183976 A1 号において、自己分離性トップコート組成物の使用が提案されている。自己分離されたトップコートは、理論上、液浸流体界面およびフォトレジスト界面の両方で、例えば、より速い走査速度を可能にする液浸流体界面での改善した水後退接触角、およびフォトレジスト界面での良好な現像剤溶解性などの望ましい特性を有する、目的に合った材料を可能にする。

#### 【0006】

しかしながら、液浸リソグラフィーにおけるトップコート層の使用は、様々な課題を提示する。例えば、トップコート層は、トップコート屈折率、厚さ、酸性度、レジストとの化学的相互作用、および浸漬時間などの特徴によって、プロセスウインドウ、臨界寸法 (CD) 変動、およびレジストプロファイルのうちの 1 つ以上に影響し得る。さらに、トップコート層の使用は、例えば、適切なレジストパターン形成を妨げるマイクロブリッジ欠陥または他のパターニング欠陥のために、素子の歩留まりに負の影響を与える。後退接触角を増加させる目的のためには、トップコート / 液浸流体界面でのポリマーのより大きい疎水性が望ましいと思われるが、高疎水性ポリマーは、現像剤溶解速度に有害な影響を有し、パターニング欠陥をもたらし得ることが一般に理解される。結果として、トップコート組成物中の高度にフッ素化されたポリマーの使用は、課題を提起し得る。

#### 【0007】

技術水準に関連する 1 つ以上の問題に対処するそのような材料を利用する改善されたフォトレジストトップコート組成物およびフォトリソグラフィー法に対する継続する必要性が当該技術分野において存在する。

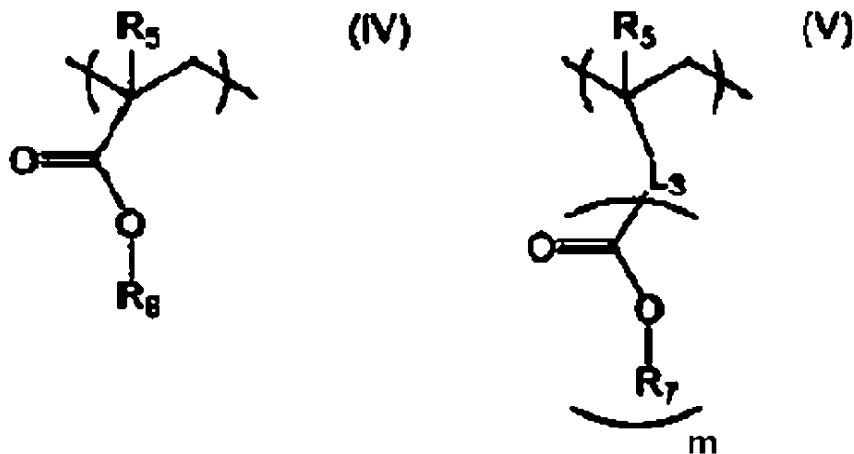
#### 【発明の概要】

#### 【0008】

本発明の第 1 の態様に従って、フォトレジストトップコート組成物が提供される。組成物は、水性塩基可溶性であり、組成物の全固形分に基づいて、70 ~ 99 重量 % の量で存在する第 1 のポリマーと、一般式 (IV) の繰り返し単位および一般式 (V) の繰り返し単位を含む第 2 のポリマーと、溶媒と、を含み、

#### 【0009】

## 【化1】



10

## 【0010】

式中、R<sub>5</sub>は独立して、H、ハロゲン原子、C1-C3アルキル、またはC1-C3ハロアルキルを表し、R<sub>6</sub>は、直鎖、分岐、または環状のC1-C20フルオロアルキルを表し、R<sub>7</sub>は、直鎖状、分岐状、または環状のC1-C20フルオロアルキルを表し、L<sub>3</sub>は、多価連結基を表し、mは、1~5の整数であり、第2のポリマーは、非フッ素化側鎖を含まず、第2のポリマーは、組成物の全固形分に基づいて、1~30重量%の量で存在する。

20

## 【0011】

本発明のさらなる一態様に従って、コーティング基板が提供される。本コーティング基板は、基板上のフォトレジスト層と、本明細書に記載されるフォトレジストトップコート組成物から形成された、フォトレジスト層上のトップコート層と、を含む。

## 【0012】

本発明のさらなる一態様に従って、フォトレジスト組成物を処理する方法が提供される。方法は、(a) フォトレジスト組成物を基板上に塗布して、フォトレジスト層を形成することと、(b) フォトレジスト層上に、本明細書に記載されるフォトレジストトップコート組成物を塗布して、トップコート層を形成することと、(c) トップコート層およびフォトレジスト層を活性化放射線に露光することと、(d) 露光されたトップコート層およびフォトレジスト層を現像剤と接触させて、レジストパターンを形成することと、を含む。

30

## 【発明を実施するための形態】

## 【0013】

本発明のトップコート組成物は、第1の水性塩基ポリマーと、第2のフッ素化されたポリマーと、溶媒とを含み、1つ以上の追加の任意の構成要素を含み得る。フォトレジスト層上に塗布される本発明のトップコート組成物は、液浸リソグラフィープロセスにおいて、用いられる液浸流体への、フォトレジスト層の構成要素の移染を最小化する、または防ぐことができる。本発明の好ましいトップコート組成物において、第1および第2のポリマーは自己分離性である。本明細書で使用される場合、「液浸流体」という用語は、液浸リソグラフィーを行うために、露光用具のレンズとフォトレジストコーティング基板との間に挿入される流体、典型的には水を意味する。

40

## 【0014】

また、本明細書で使用される場合、トップコート層は、同一の様式ではあるが、トップコート組成物層の不在下で処理された同一のフォトレジスト系と比較して、トップコート組成物の使用時に、低減した量の酸性または有機材料が液浸流体中に検出される場合、液浸流体へのフォトレジスト材料の移染を阻害すると見なされる。液浸流体中のフォトレジスト材料の検出は、(オーバーコーティングされたトップコート組成物層有りおよび無しでの) フォトレジストへの露光前、ならびにその後(オーバーコーティングされたトップ

50

コート組成物層有りおよび無しでの)液浸流体を通した露光によるフォトレジスト層のリソグラフィー処理後の、液浸流体の質量分析によって行うことができる。好ましくは、トップコート組成物は、いかなるトップコート層も用いない同一のフォトレジスト(すなわち、液浸流体がフォトレジスト層に直接接触する)と比較して、液浸流体中に存在する(例えば、質量分析によって検出される酸性または有機)フォトレジスト材料の少なくとも10パーセントの減少を提供し、より好ましくは、トップコート組成物は、トップコート層を用いない同一のフォトレジストと比較して、液浸流体中に存在するフォトレジスト材料の少なくとも20、50、または100パーセントの減少を提供する。

【0015】

本発明の好ましいトップコート組成物は、液浸リソグラフィープロセスにおいて重要である、様々な水接触角特徴、例えば、液浸流体界面での静的接触角、後退接触角、前進接触角、および滑り角のうちの1つ以上の改善を可能にすることができる。トップコート組成物は、層の露光された領域および露光されていない領域の両方に対して、例えば、水性塩基現像剤において、優れた現像剤溶解性を有するトップコート層を提供する。好ましいトップコート組成物は、有益なパターン欠陥レベルを示し得る。

【0016】

組成物は、乾式リソグラフィーにおいて、またはより典型的には液浸リソグラフィープロセスにおいて使用され得る。露光波長は、フォトレジスト組成物によって以外は特に限定されず、248 nmもしくは193 nmなど200 nm以下、またはEUV波長が典型的(例えば、13.4 nm)である。

【0017】

本発明において有用なポリマーは、組成物から形成されるトップコート層が、レジスト現像ステップにおいて、水性アルカリ現像剤、例えば、水酸化四級アンモニウム溶液、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、典型的には、0.26 N水性TMAHを使用して除去され得るように、好ましくは水性アルカリ可溶性である。異なるポリマーが、変動する相対量で好適に存在し得る。

【0018】

本発明のトップコート組成物のポリマーは、例えば、1つ以上の疎水性基；弱酸性基；強酸性基；分岐鎖の任意で置換されたアルキル基もしくはシクロアルキル基；フルオロアルキル基；またはエステル基、エーテル基、カルボキシ基、もしくはスルホニル基などの極性基を含む様々な繰り返し単位を含み得る。ポリマーの繰り返し単位上での特定の官能基の存在は、例えば、ポリマーの意図される官能価に依存するであろう。本明細書で使用される場合、「置換された」とは、例えば、ヒドロキシ、ハロゲン(すなわち、F、Cl、Br、I)、C1-C10アルキル、C6-C10アリールから選択される1つ以上の置換基で置き換えられた1つ以上の水素原子、または前述のうちの少なくとも1つを含む組み合わせを有することを意味する。

【0019】

本トップコート組成物のポリマーは、リソグラフィー処理中に反応性である1つ以上の基、例えば、酸および熱の存在下で開裂反応を受け得る1つ以上の光酸レイビル基、例えば、酸レイビルエステル基(例えば、アクリル酸t-ブチルもしくはメタクリル酸t-ブチル、アクリル酸アダマンチルの重合によって提供されるものなどのt-ブチルエステル基)および/またはビニルエーテル化合物の重合によって提供されるものなどのアセタール基を含み得る。そのような基の存在は、関連するポリマー(複数可)を現像剤溶液中でより可溶性にし、これにより現像性および現像プロセス中のトップコート層の除去を補助し得る。

【0020】

ポリマーは、トップコート層の特徴を目的に合わせるために有利に選択されることができ、そのそれぞれが一般に1つ以上の目的または機能を果たす。そのような機能としては、例えば、フォトレジストプロファイル調節、トップコート表面調節、欠陥の減少、およびトップコートとフォトレジスト層との間の界面混合の減少のうちの1つ以上が挙げられ

10

20

30

40

50

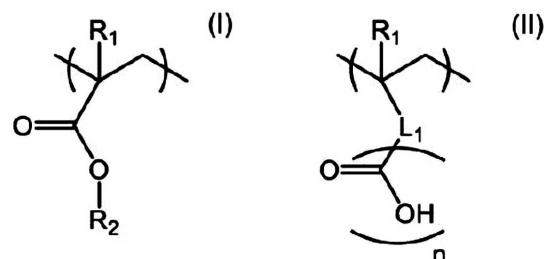
る。

【0021】

第1の(マトリクス)ポリマーは水性塩基可溶性である。マトリクスピリマーは、好ましくは、一般式(I)の繰り返し単位および一般式(II)の繰り返し単位を含み、

【0022】

【化2】



【0023】

式中、R<sub>1</sub>は独立して、H、ハロゲン原子、C1-C3アルキル、またはC1-C3ハロアルキル、典型的にはHもしくはメチルを表し、R<sub>2</sub>は、任意に置換されている直鎖、分岐、または環状のC1-C20アルキル、典型的にはC1-C12アルキルを表し、L<sub>1</sub>は、例えば、C1-C6アルキレンなどの任意に置換された脂肪族、およびC5-C20芳香族などの任意に置換された芳香族、ならびにそれらの組み合わせから選択される単結合または多価の連結基を表し、任意に1つ以上の連結部分が、-O-、-S-、-CO-、および-CO-NR-から選択され、Rは、水素および任意に置換されたC1-C10アルキルから選択され、nは、1~5の整数、典型的には1である。

【0024】

一般式(I)の単位は、トップコート組成物中に使用される溶媒におけるマトリクスピリマーの良好な溶解性を可能にすると考えられる。それらの高度に極性な性質のため、一般式(II)の単位は、水性塩基現像剤において、望ましい溶解性特徴をマトリクスピリマーに与え得る。これは、フォトレジスト現像中の効率的除去を可能にする。

【0025】

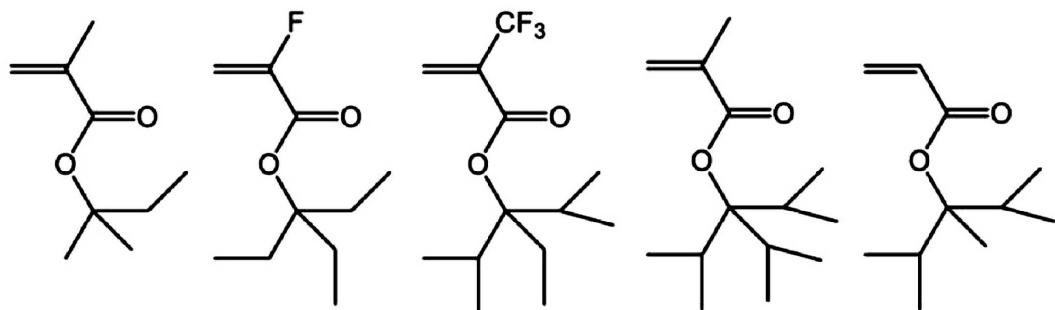
一般式(I)の単位は、マトリクスピリマーの全重合単位に基づいて、典型的には10~90モル%、典型的には50~80モル%の量でマトリクスピリマー中に存在する。一般式(II)の単位は、マトリクスピリマーの全重合単位に基づいて、典型的には10~90モル%、典型的には20~50モル%の量でマトリクスピリマー中に存在する。

【0026】

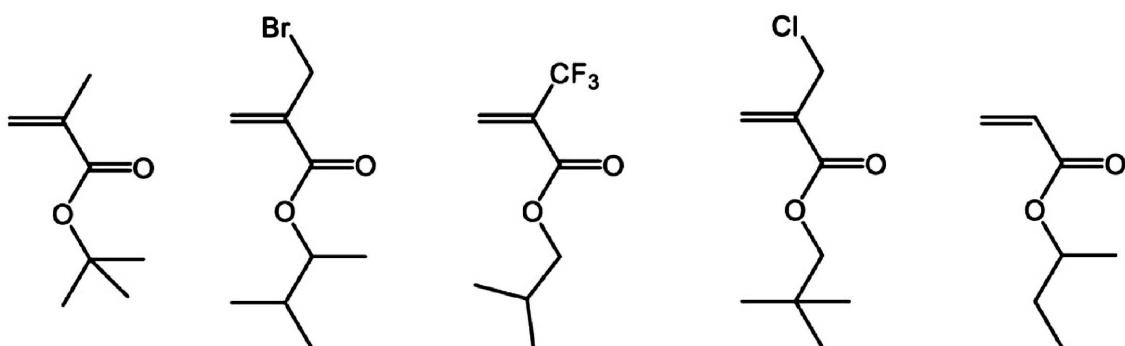
一般式(I)の単位を形成するための例示的で好適なモノマーとしては、以下のものが挙げられる。

【0027】

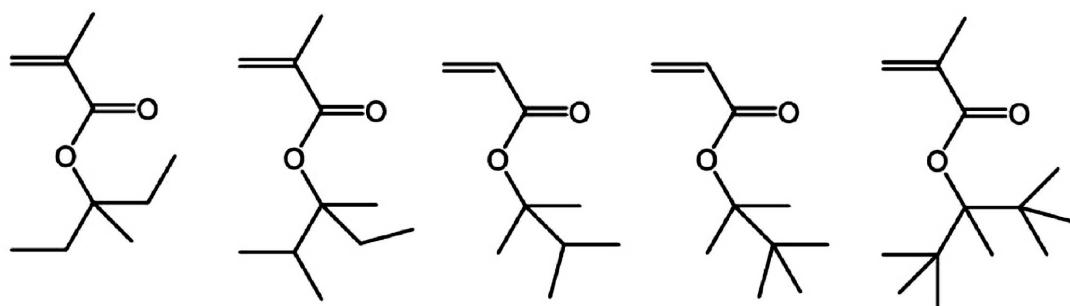
【化 3 - 1】



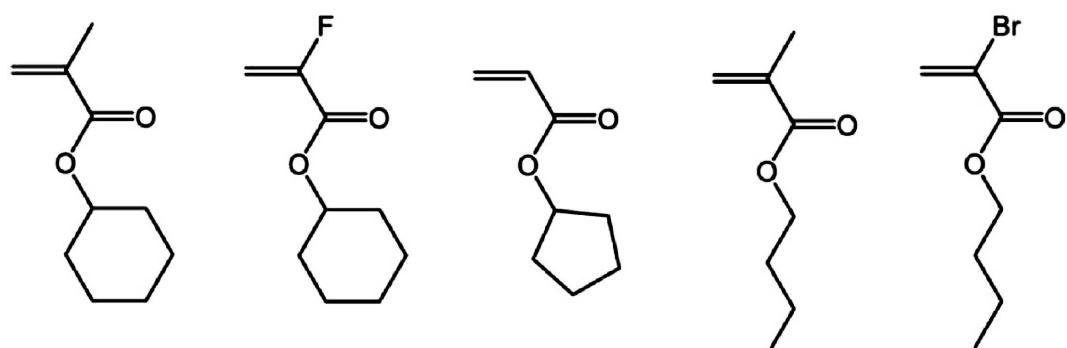
10



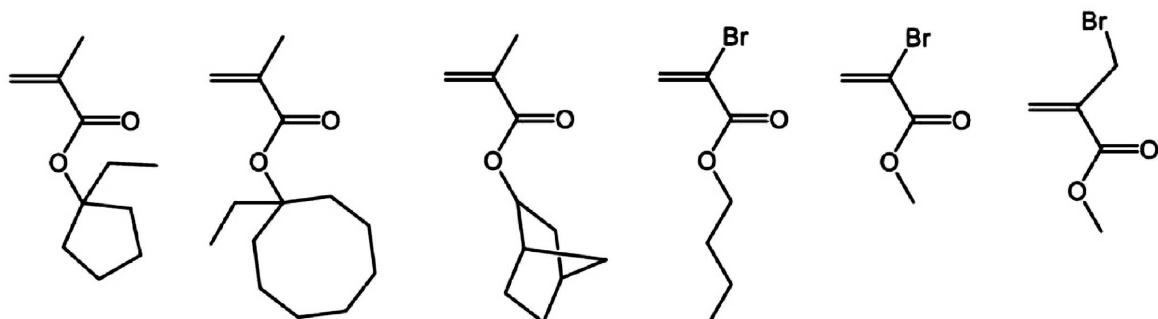
20



30



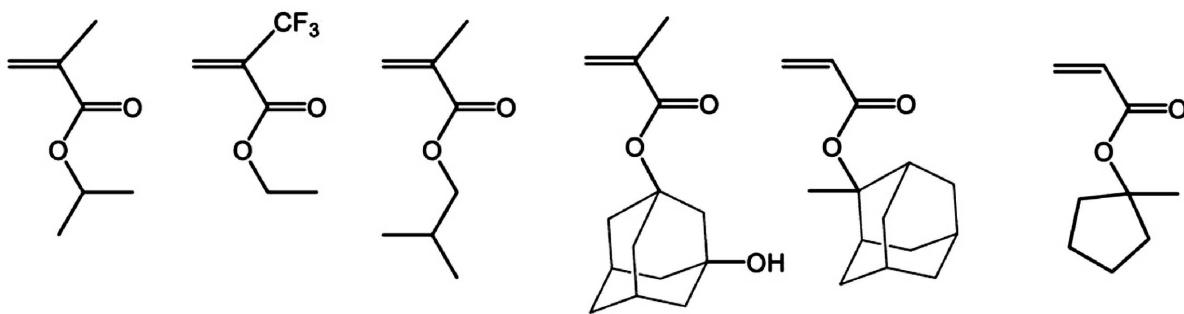
40



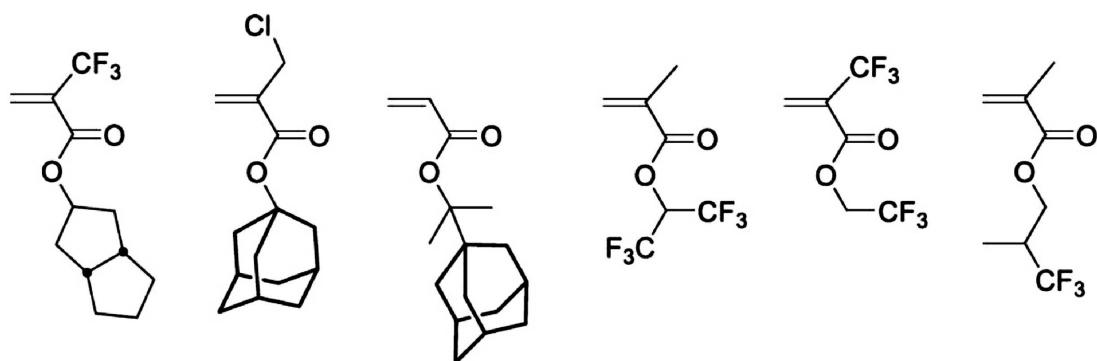
【0028】

50

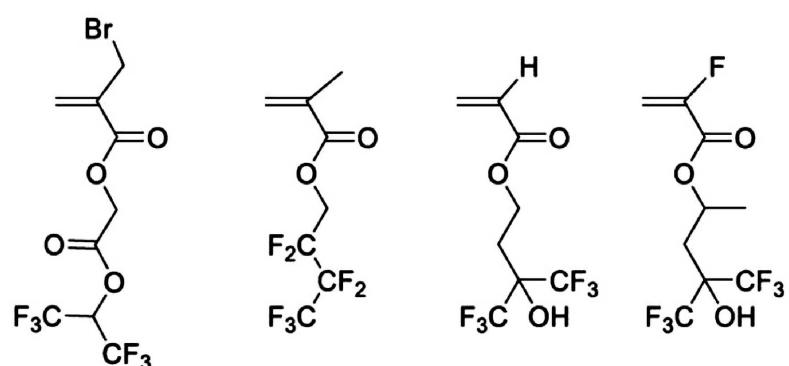
## 【化3-2】



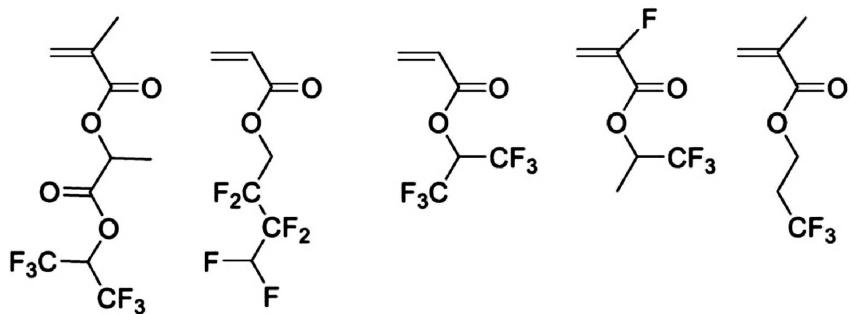
10



20



30



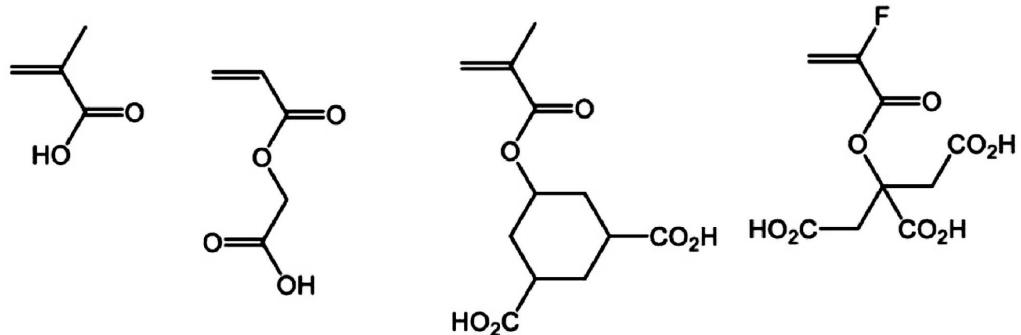
## 【0029】

40

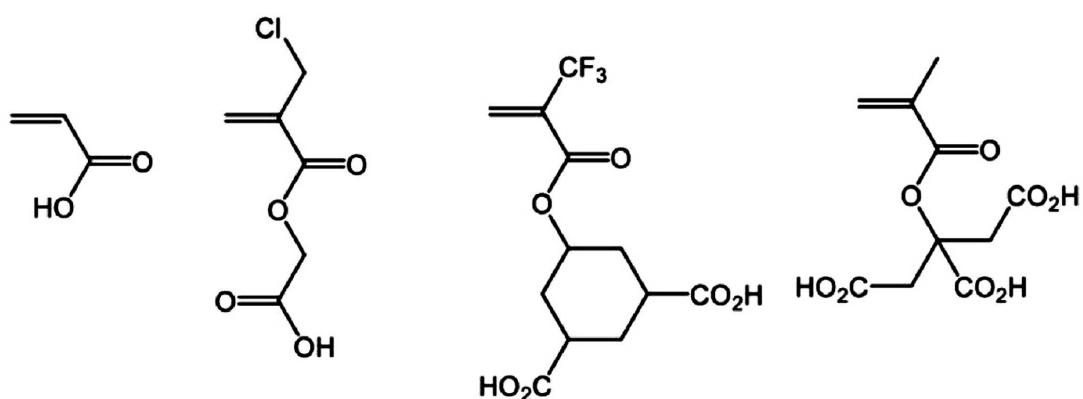
一般式(I1)の単位を形成するための例示的で好適なモノマーとしては、以下のものが挙げられる。

## 【0030】

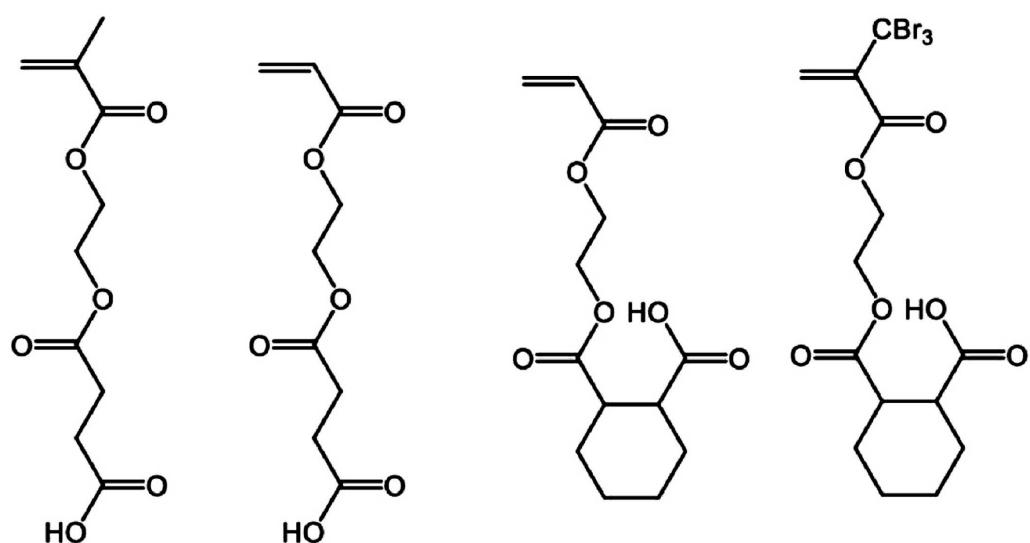
【化 4】



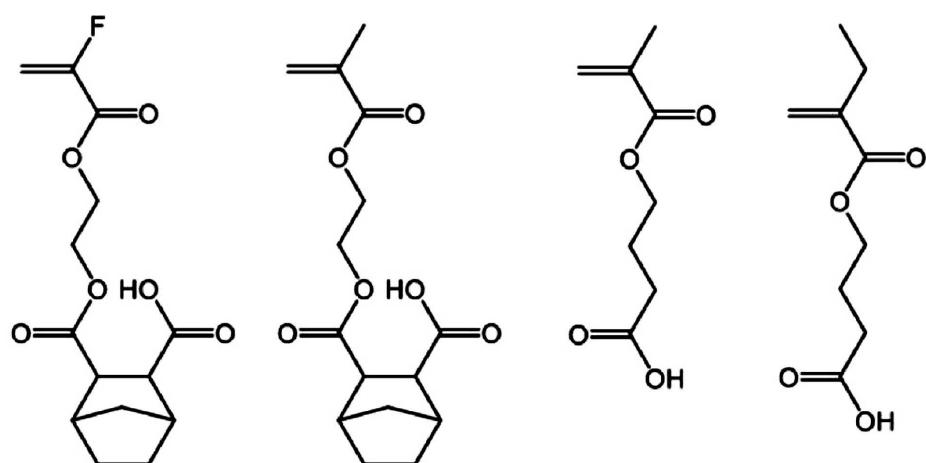
10



20



30



40

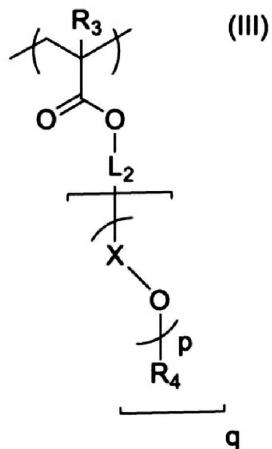
【 0 0 3 1 】

50

マトリクスピリマーは、追加的に、または代替的に重合単位として、以下の一般式（I I I）のモノマーを含み得、

【0032】

【化5】



【0033】

式中、R<sub>3</sub>は、H、ハロゲン原子、C1-C3アルキル、またはC1-C3ハロアルキルから選択され、R<sub>4</sub>は独立して、置換もしくは非置換のC1-C12アルキル、または置換もしくは非置換のC5-C18アリールから選択され、Xは、C2-C6置換または非置換アルキレン基、典型的にはC2-C4およびより典型的にはC2置換または非置換アルキレン基であり、Xは、任意に1つ以上の環を含み、R<sub>4</sub>と一緒にになって任意に環を形成し得、L<sub>2</sub>は、例えば、C1-C6アルキレンなどの任意に置換されたアルキレンおよびC5-C20アリーレンなどの任意に置換されたアリーレン、ならびにそれらの組み合わせから選択される単結合または連結基であり、任意に1つ以上の連結部分が、-O-、-S-、-COO-、および-CO NR-から選択され、Rは、水素および任意に置換されたC1-C10アルキルから選択され、pは、1~50、典型的には1~20、1~10、または1の整数であり、qは、1~5、典型的には1~2、または1の整数である。一般式（I I I）の単位は、トップコート組成物溶媒中におけるマトリクスピリマーの良好な溶解性を可能にし、水性塩基現像剤において、望ましい溶解性特徴をマトリクスピリマーに与え得ると考えられる。一般式（I I I）の単位は、マトリクスピリマーの全重合単位に基づいて、10~70モル%、15~60モル%、または20~50モル%などの1~100モル%の量でマトリクスピリマー中に存在し得る。

【0034】

マトリクスピリマーは、本明細書に説明されるような、1つ以上の追加の種類の単位、例えば、ポリマーの現像剤溶解速度を改良するための、スルホンアミド基（例えば、-NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>）、フルオロアルキル基、および/またはフルオロアルコール基（例えば、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH）を含む単位を含み得る。追加の種類の単位は、使用される場合、マトリクスピリマーの全重合単位に基づいて、典型的には1~40モル%の量でマトリクスピリマー中に存在する。

【0035】

マトリクスピリマーは、例えば、マイクロブリッジによる全体的欠陥性の減少のために、十分に高い現像剤溶解速度を提供するべきである。マトリクスピリマーの典型的な現像剤溶解速度は、300nm/秒よりも大きく、好ましくは1000nm/秒よりも大きく、およびより好ましくは3000nm/秒よりも大きい。

【0036】

表面活性ポリマーがマトリクスピリマーから相分離し、トップコート層/フォトレジスト層界面から離れてトップコート層の上表面へと移染することを可能にするために、マトリクスピリマーは、好ましくは表面活性ポリマーの表面エネルギーよりも高い表面エネルギー

10

20

30

40

50

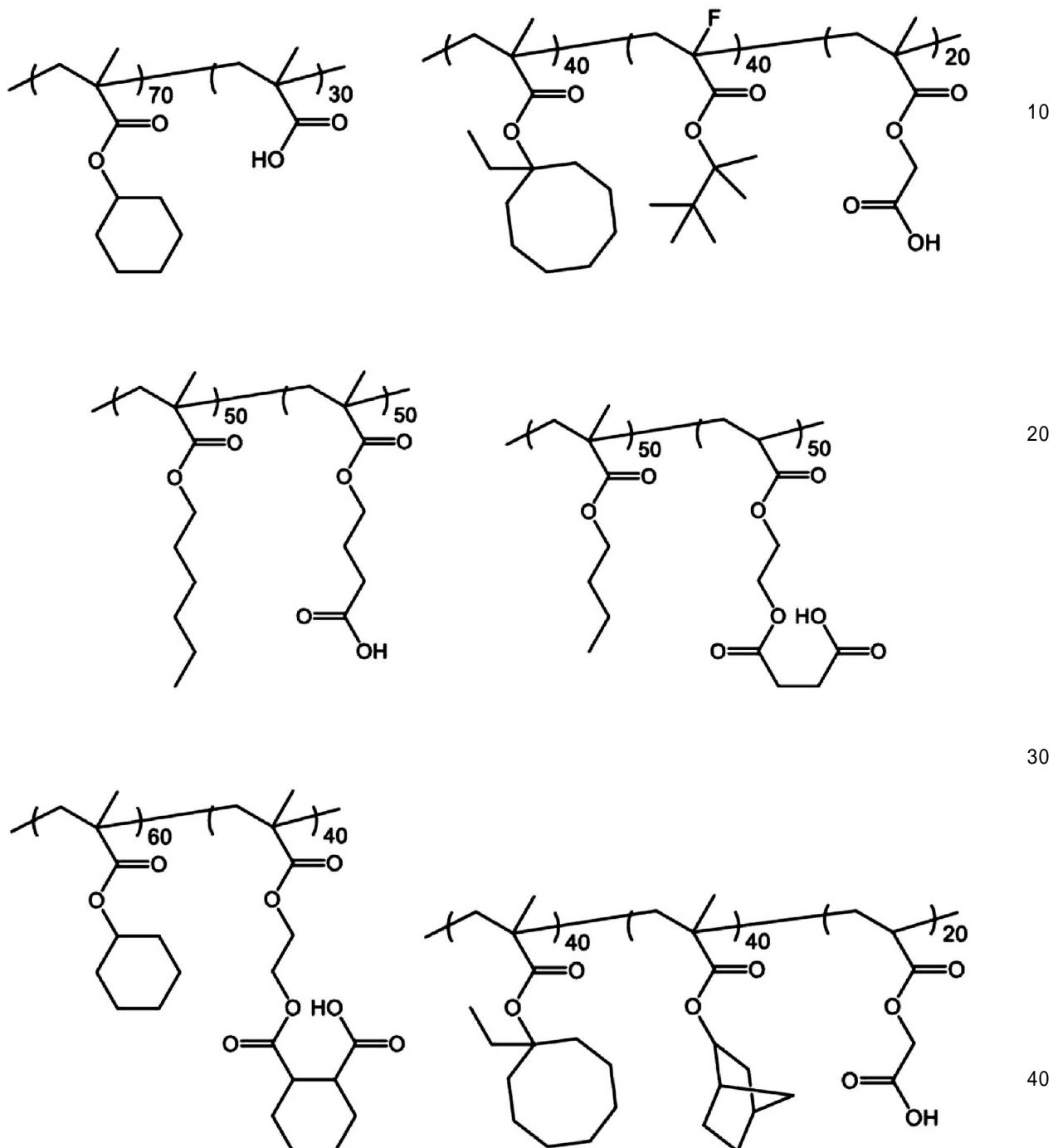
ギーを有し、かつ好ましくは表面活性ポリマーと実質的に非混和性である。マトリクスポリマーの表面エネルギーは、典型的には 30 ~ 60 mN / m である。

【0037】

本発明に従う例示的なマトリクスポリマーとしては、以下のものが挙げられる。

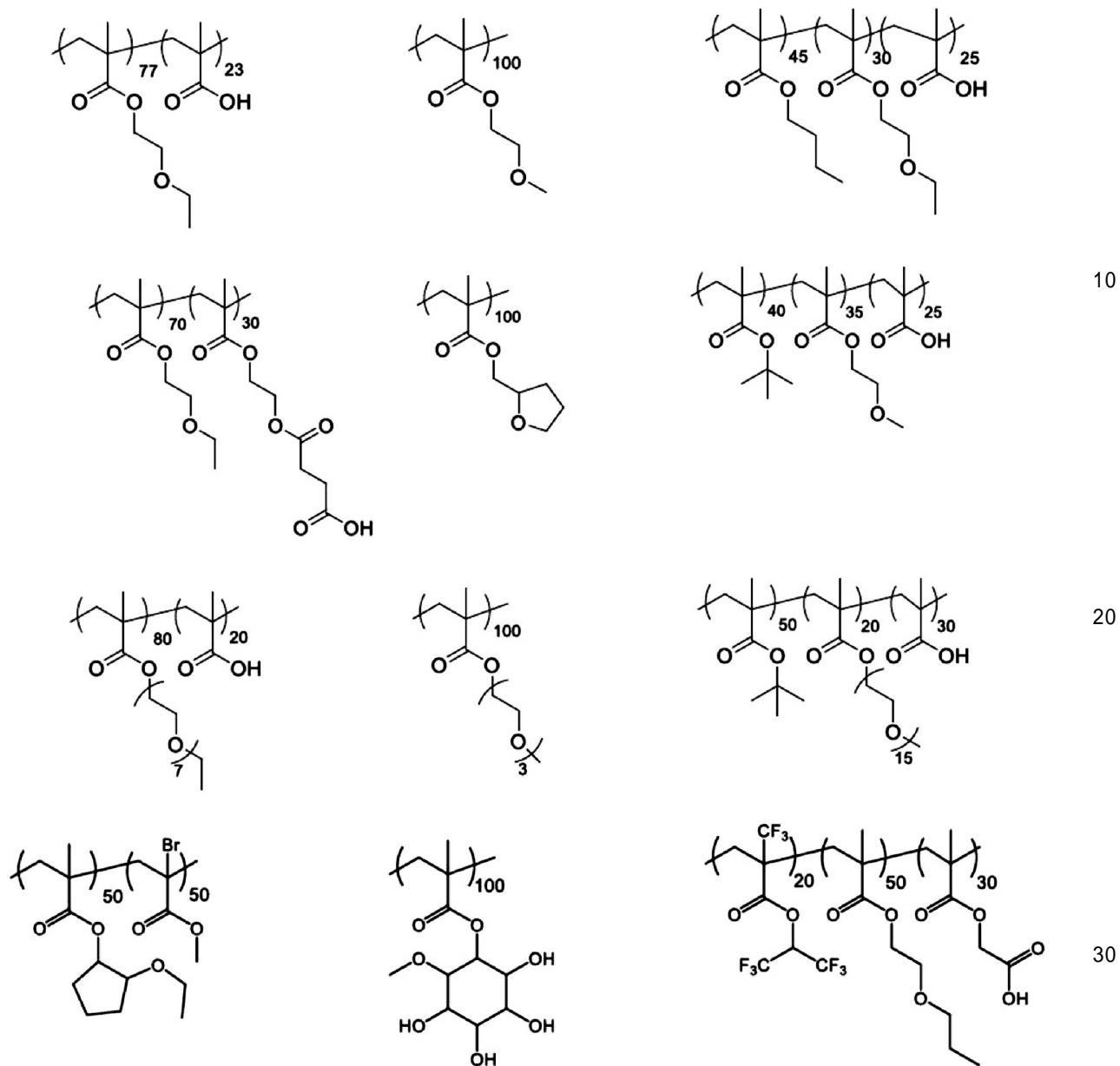
【0038】

【化 6 - 1】



【0039】

## 【化 6 - 2】



## 【0040】

マトリクスピリマーは、トップコート組成物の全固形分に基づいて、70～99重量%、典型的には85～95重量%の量で組成物中に存在する。マトリクスピリマーの重量平均分子量は、ポリスチレン標準換算で、典型的には400,000未満、例えば、1000～50,000または2000～25,000である。

## 【0041】

第2のポリマー（表面活性ポリマー）は、液浸リソグラフィープロセスの場合、トップコート／液浸流体界面での表面特性を改善し得る。特に、第2のポリマーは、例えば、改善した静的接触角（SCA）、後退接触角（RCA）、前進接触角（ACA）、およびトップコート層／液浸流体界面での滑り角（SA）のうちの1つ以上などの、水に関して望ましい表面特性を提供し得る。特に、表面活性ポリマーはより大きいRCAを可能にし、これはより速い走査速度およびプロセス処理量の増加を可能にし得る。乾燥状態のトップコート組成物の層は、典型的には、75～93°、好ましくは80～93°、より好ましくは83～93°の水後退接触角を有する。「乾燥状態の」という語句は、トップコート組成物全体に基づいて、8重量%以下の溶媒を含有することを意味する。

## 【0042】

表面活性ポリマーは、好ましくは水性塩基現像剤での現像中の完全な除去を可能にする

ために水性アルカリ可溶性である。カルボン酸基はポリマーの後退接触角特性を減少させる可能性があるため、表面活性ポリマーは、好ましくはカルボン酸基を含まない。

〔 0 0 4 3 〕

表面活性ポリマーは、マトリクスピリマーの表面エネルギーよりも小さい表面エネルギーを有するべきである。好ましくは、表面活性ポリマーは、マトリクスピリマーおよびオーバーコーティング組成物中に存在する他のポリマーよりも著しく小さい表面エネルギーを有し、かつそれらと実質的に非混和性である。このように、トップコート組成物は自己分離性であり得、コーティング中、典型的にはスピンドルコーティング中、表面活性ポリマーは他のポリマー（複数可）から離れてトップコート層の上表面へと移染する。これにより、結果として生じるトップコート層は、液浸リソグラフィープロセスの場合、トップコート／液浸流体界面でのトップコート層の上表面で表面活性ポリマーに富む。表面活性ポリマーに富んだ表面領域は、典型的には1~2または1~3単層の厚さ、または約10~20 nmの厚さである。表面活性ポリマーの望ましい表面エネルギーは、特定のマトリクスピリマーおよびその表面エネルギーに依存する一方で、表面活性ポリマーの表面エネルギーは、典型的には15~35 mN/m、好ましくは18~30 mN/mである。表面活性ポリマーは、典型的にはマトリクスピリマーのそれよりも5~25 mN/m小さく、好ましくはマトリクスピリマーのそれよりも5~15 mN/m小さい。

10

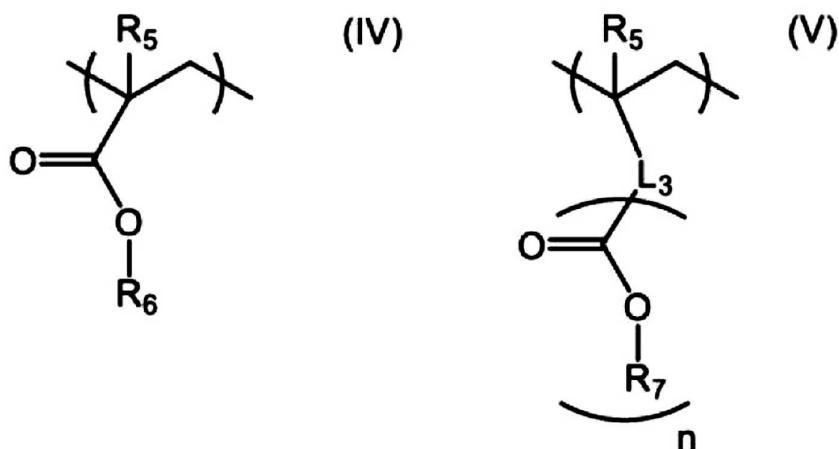
[ 0 0 4 4 ]

表面活性ポリマーは、一般式(IV)の繰り返し単位および一般式(V)の繰り返し単位を含み、

20

〔 0 0 4 5 〕

### 【化7】



30

[ 0 0 4 6 ]

式中、R<sub>5</sub>は独立して、H、ハロゲン原子、C1-C3アルキル、典型的にはHまたはメチルを表し、R<sub>6</sub>は、直鎖、分岐、または環状のC1-C20フルオロアルキル、典型的にはC1-C12フルオロアルキルを表し、R<sub>7</sub>は、直鎖、分岐鎖、または環状のC1-C20フルオロアルキル、典型的にはC1-C12フルオロアルキルを表し、L<sub>3</sub>は、例えば、C1-C6アルキレンなどの任意に置換された脂肪族、およびC5-C20アリーレンなどの任意に置換されたアリーレン、ならびにそれらの組み合わせから選択される単結合または多価の連結基を表し、任意に1つ以上の連結部分が、-O-、-S-、-COO-、および-CO NR-から選択され、Rは、水素および任意に置換されたC1-C10アルキルから選択され、L<sub>3</sub>は、好ましくは、-C(O)OCH<sub>2</sub>-であり、nは、1~5、典型的には1の整数であり、第2のポリマーは、非フッ素化側鎖を含まず、第2のポリマーは、組成物の全固形分に基づいて、1~30重量%の量で存在する。明確にするため、一般式(IV)および(V)のR<sub>5</sub>基は、ポリマー骨格の一部であり、側鎖ではないと考えられる。

40

〔 0 0 4 7 〕

一般式 (IV) のモノマーから形成された単位は、組成物中の他のポリマーからの、表

50

面活性ポリマーの効率的な相分離と、改良した動的接触角、例えば、増加した後退角および低減した滑り角を可能にすると考えられる。一般式(IV)のモノマーから形成された単位は、相分離および動的接触角特性の向上に寄与し、表面活性ポリマーに有益なヒステリシス特性および水性塩基現像液における改善された溶解性を付与すると考えられる。

## 【0048】

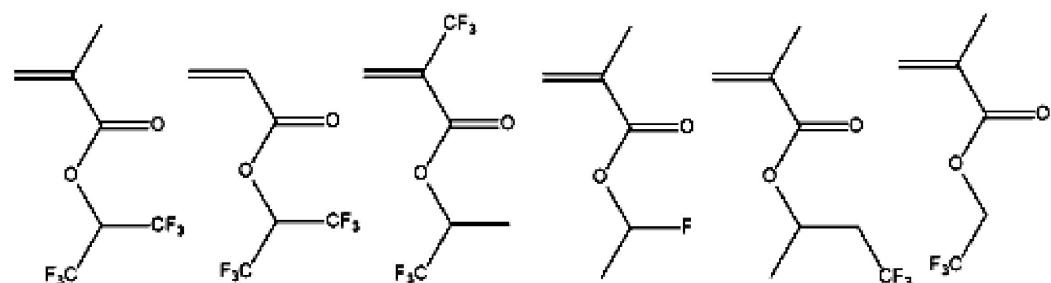
一般式(IV)の単位は、表面活性ポリマーの全繰り返し単位に基づいて、典型的には、1～90モル%、例えば、10～40モル%の量で表面活性ポリマー中に存在する。一般式(IV)の単位は、表面活性ポリマーの全繰り返し単位に基づいて、典型的には、1～90モル%、例えば、50～80モル%の量で表面活性ポリマー中に存在する。

## 【0049】

一般式(IV)の単位のための例示的で好適なモノマーとしては、以下のものが挙げられる。

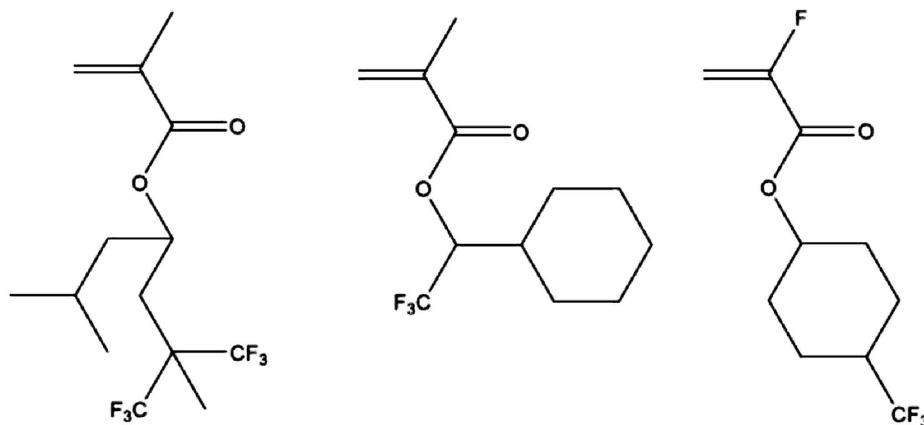
## 【0050】

## 【化8-1】

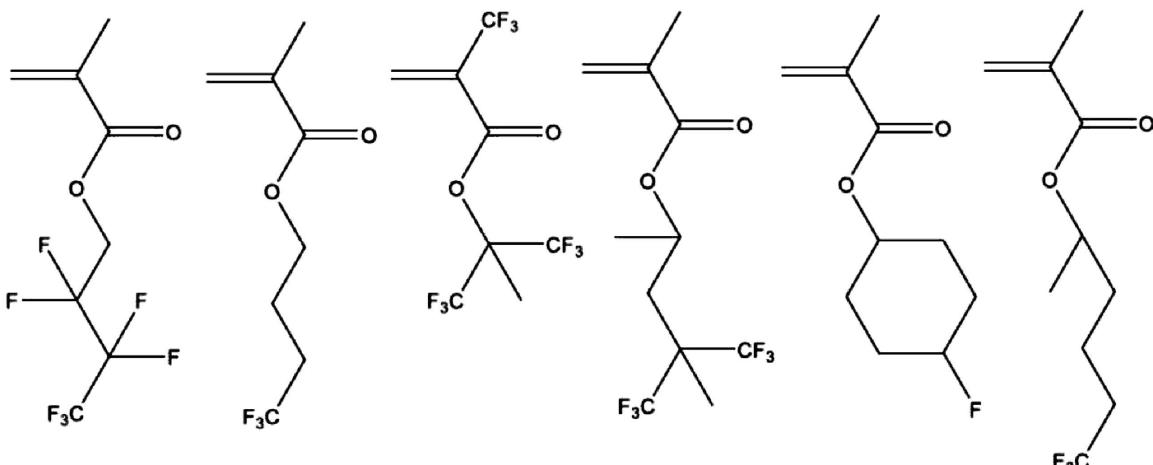


10

20



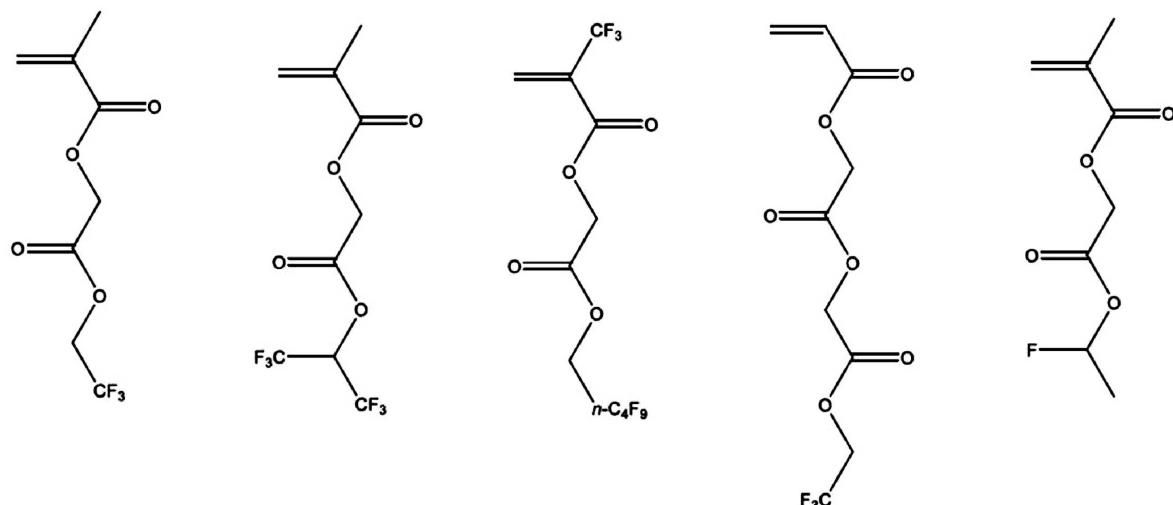
30



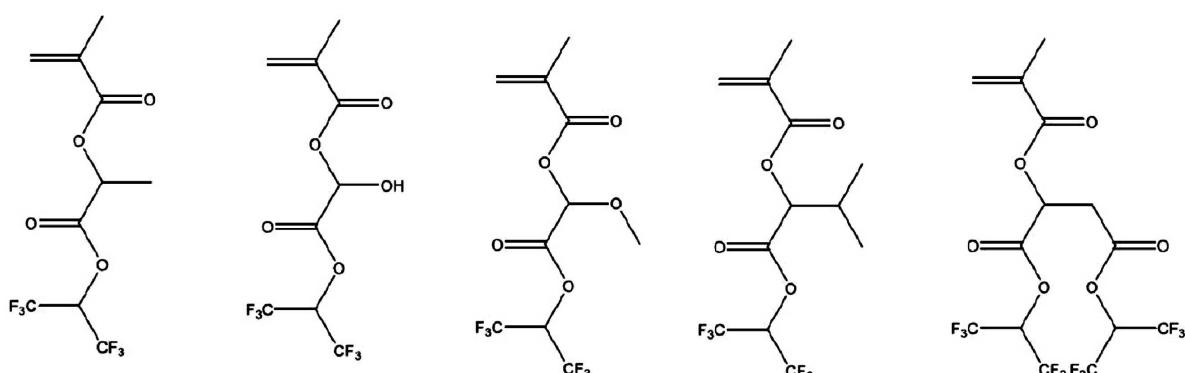
40

## 【0051】

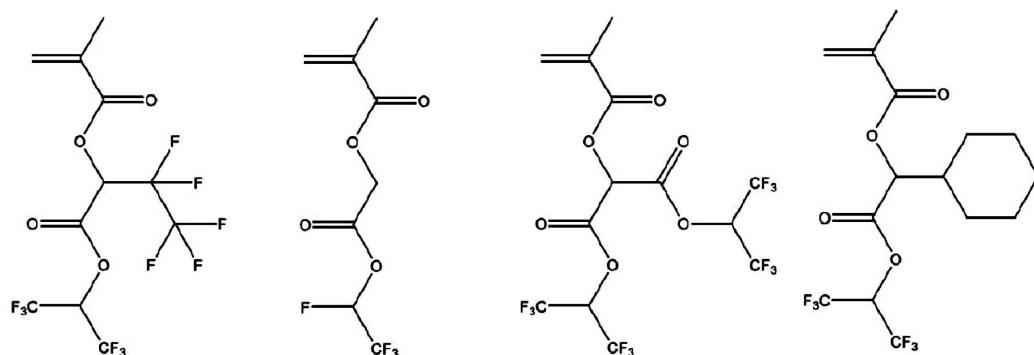
## 【化 8 - 2】



10



20



30

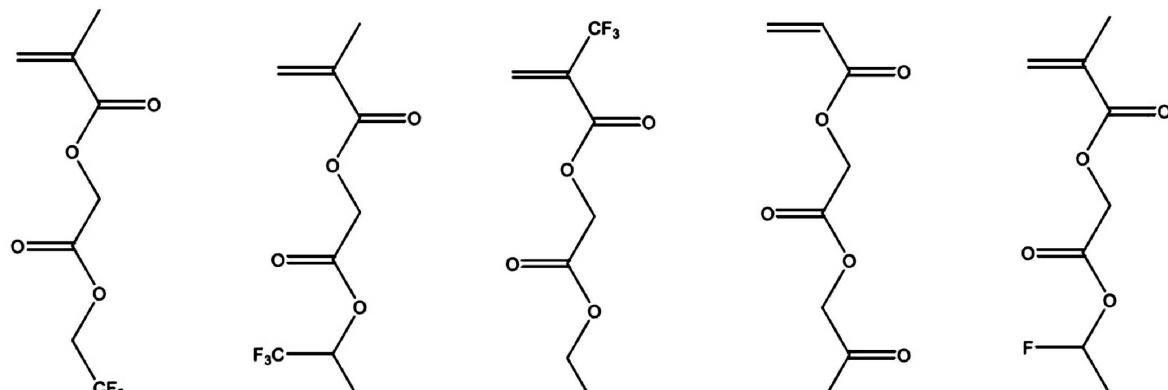
## 【0052】

一般式 (V) の単位のための例示的で好適なモノマーとしては、以下のものが挙げられる。

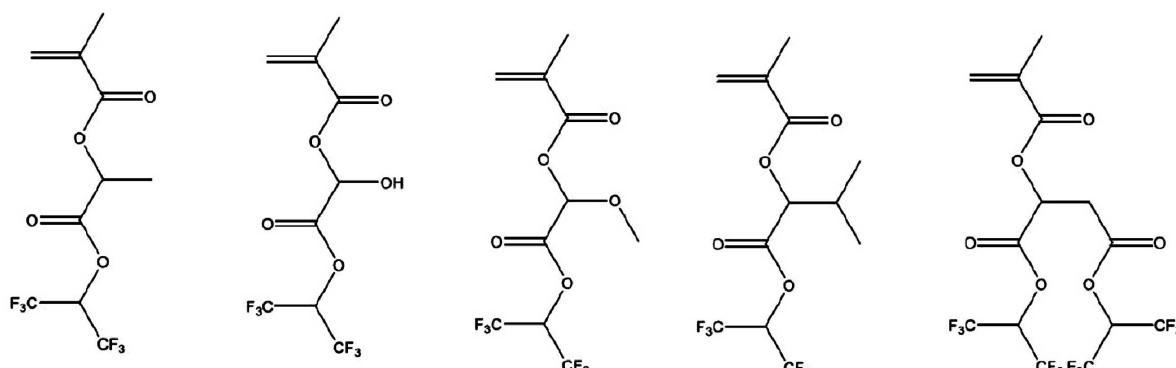
## 【0053】

40

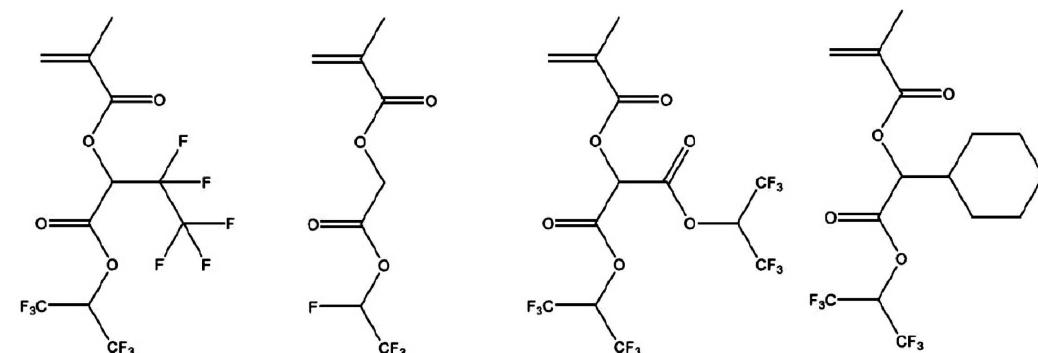
## 【化9】



10



20



30

## 【0054】

表面活性ポリマーは、1つ以上の追加の単位の種類を含み得る。表面活性ポリマーは、例えば、フッ素化スルホンアミド基、フッ素化アルコール基、フッ素化エカル基、フッ素化側鎖上の酸レイビル脱離基、またはそれらの組み合わせなどのフッ素含有基側鎖基を含む1つ以上の追加の単位を含み得る。フルオロアルコール基含有単位は、現像剤溶解性を改良するため、または改良した動的接触角、例えば、増加した後退角および低減した滑り角を可能にするため、ならびに現像剤親和性および溶解性を改善するため、表面活性ポリマー中に存在し得る。追加の種類の単位は、使用される場合、表面活性ポリマーの全重合単位に基づいて、典型的には、1~70モル%の量で表面活性ポリマー中に存在する。

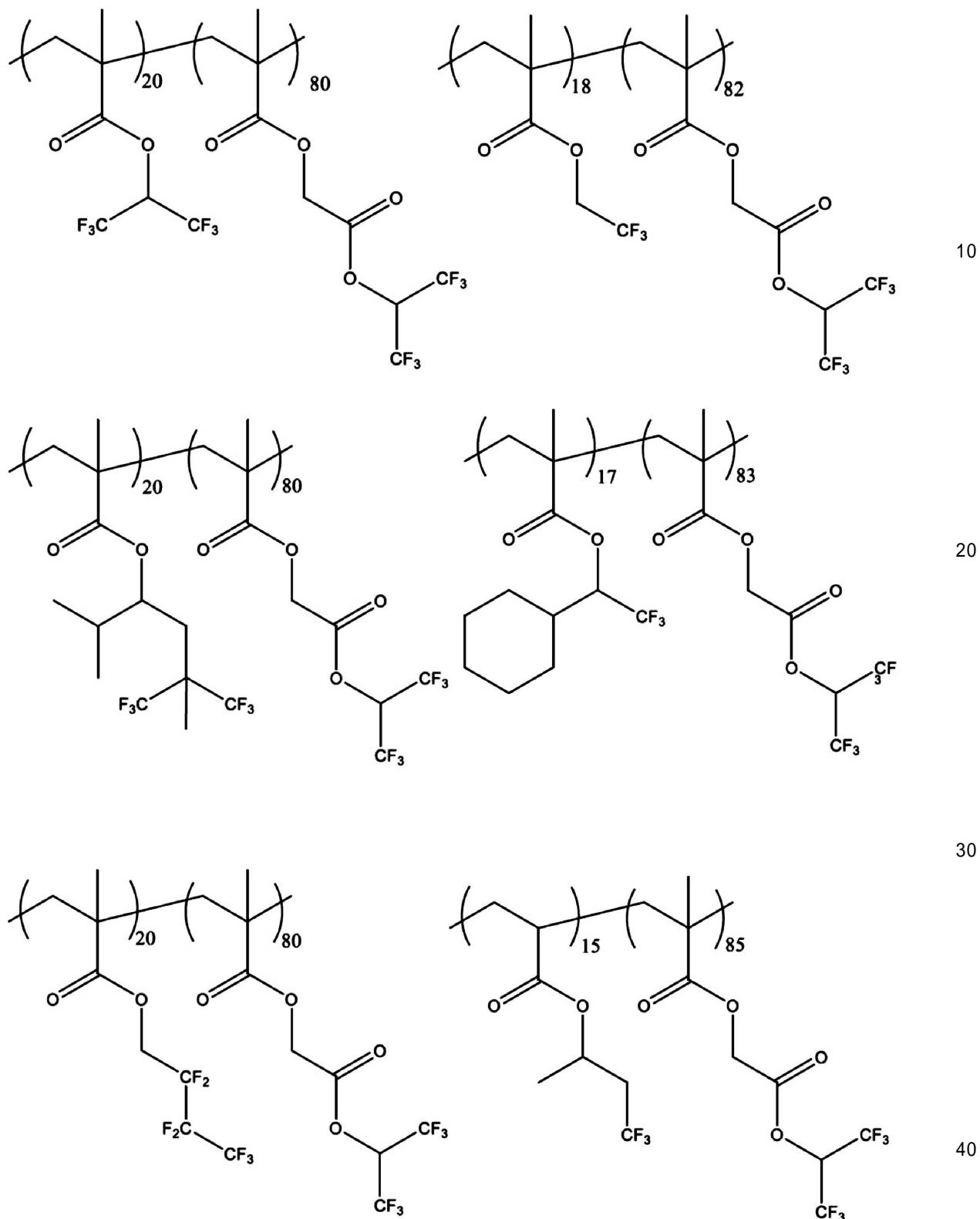
40

## 【0055】

表面活性ポリマーとして有用な例示的なポリマーとしては、例えば、以下のものが挙げられる。

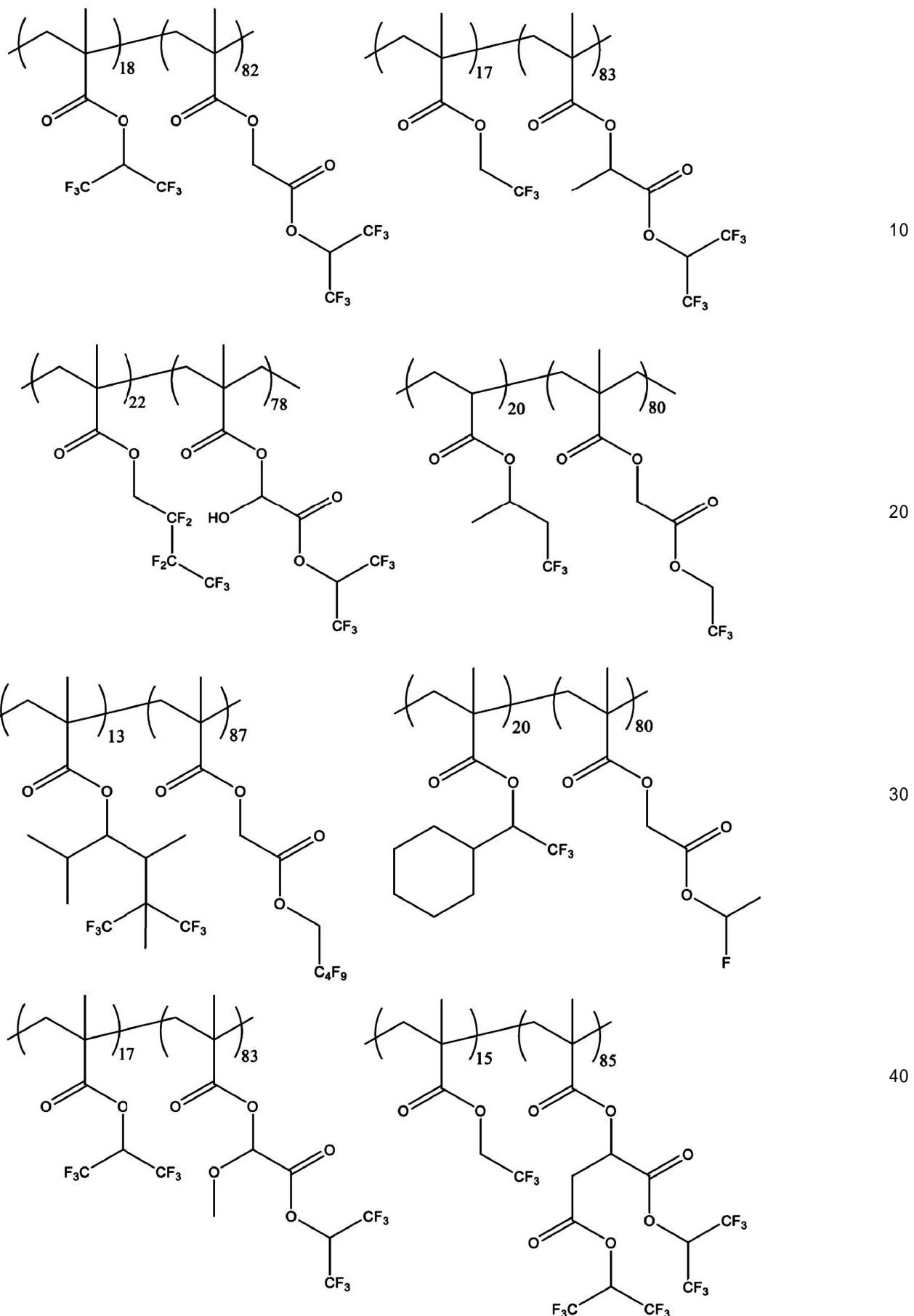
## 【0056】

【化 1 0 - 1】



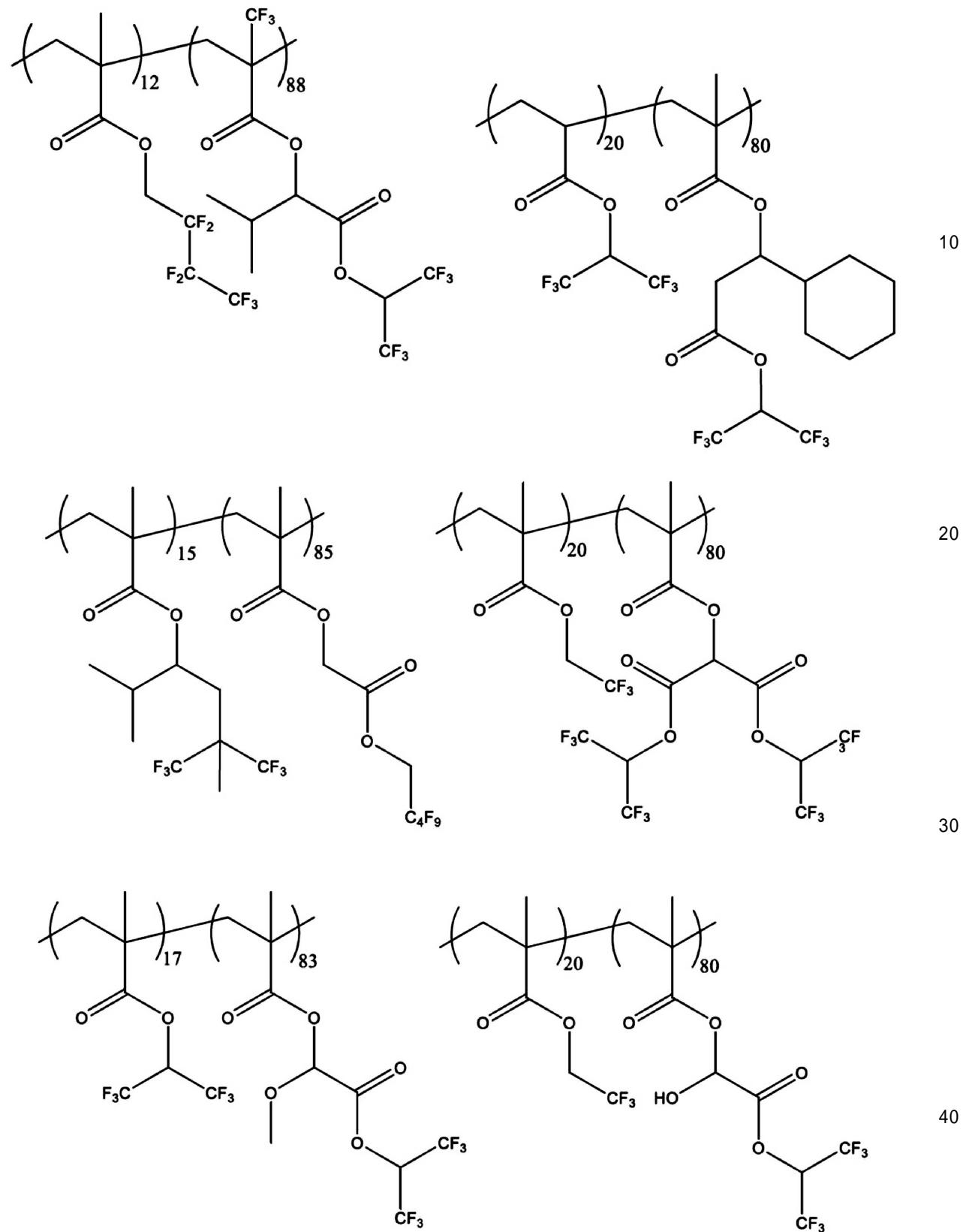
【 0 0 5 7 】

【化 1 0 - 2】



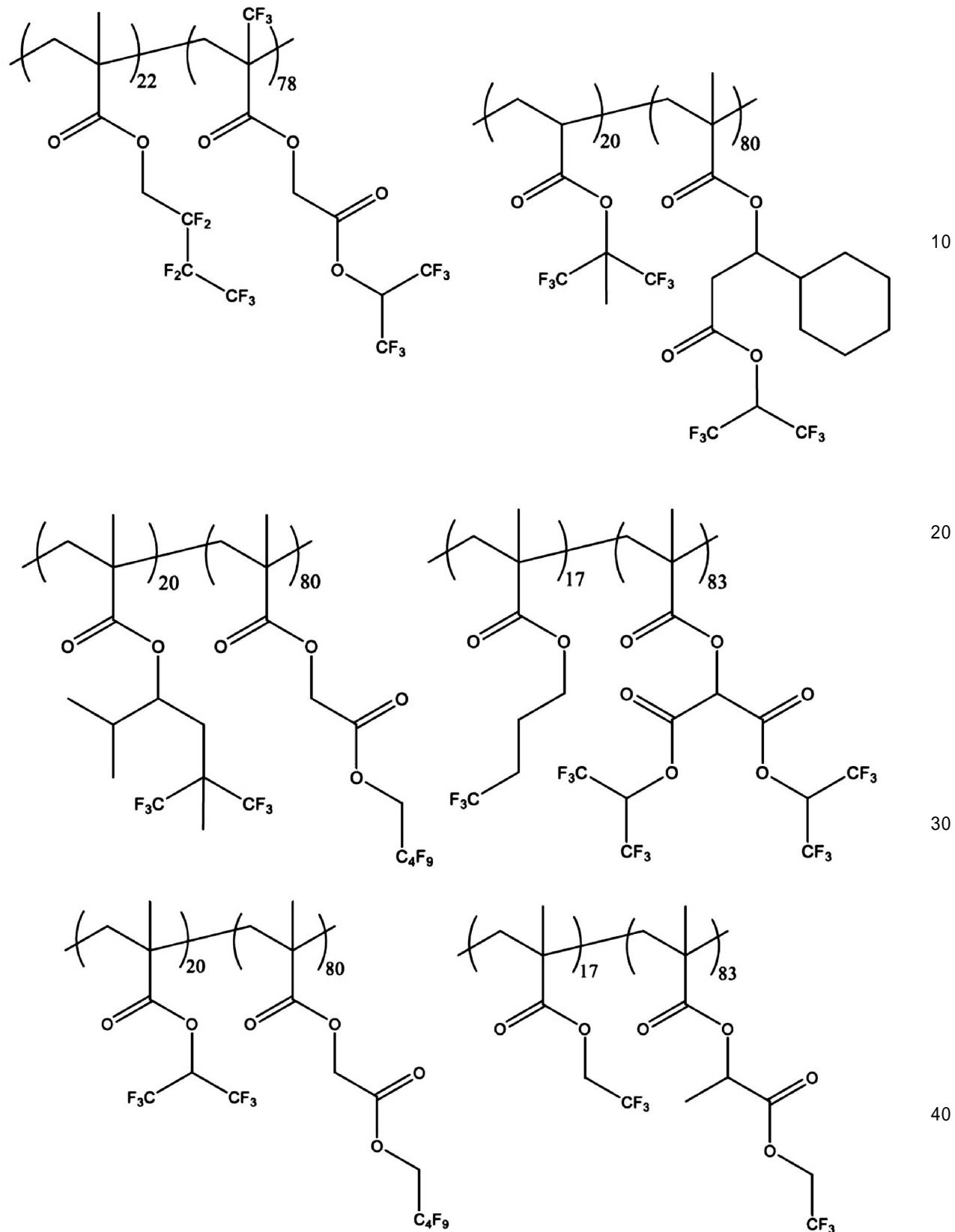
【 0 0 5 8 】

【化 1 0 - 3】



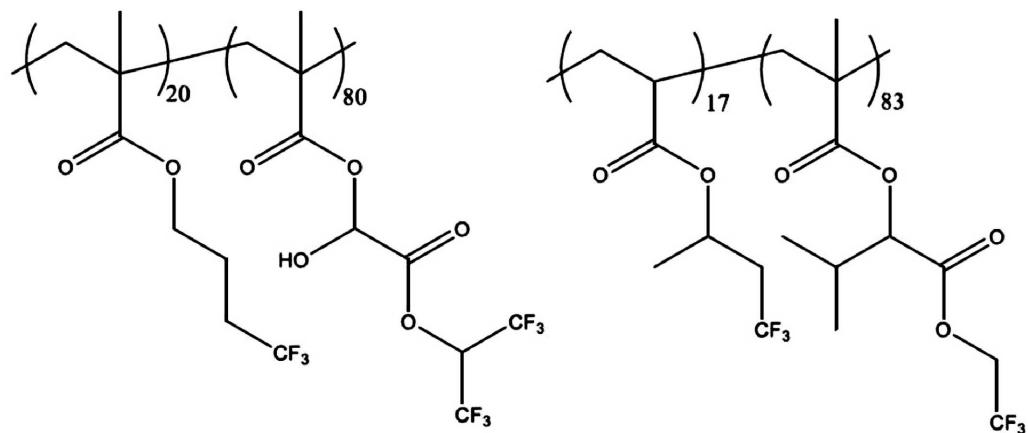
【 0 0 5 9 】

【化10-4】

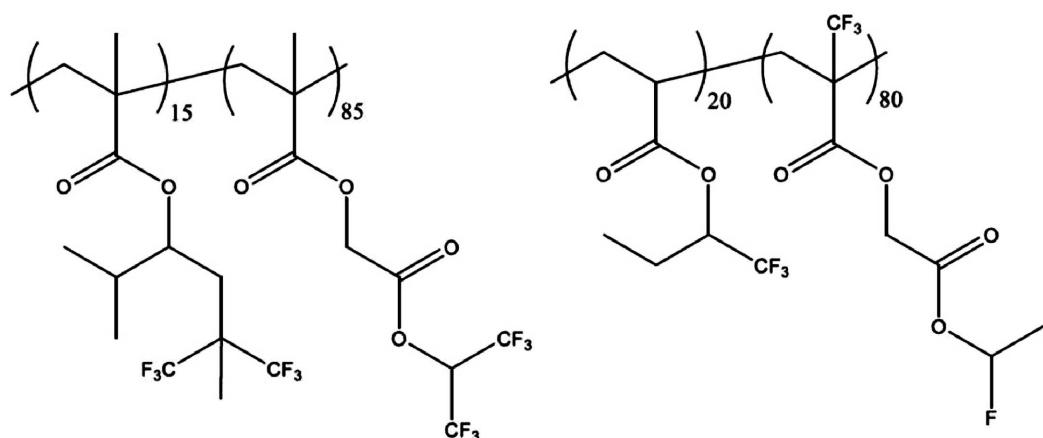


【0060】

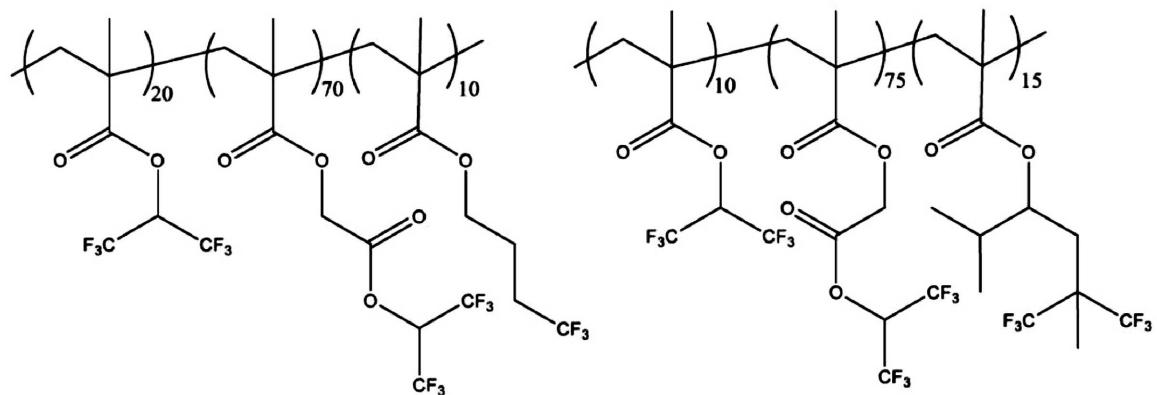
【化 1 0 - 5】



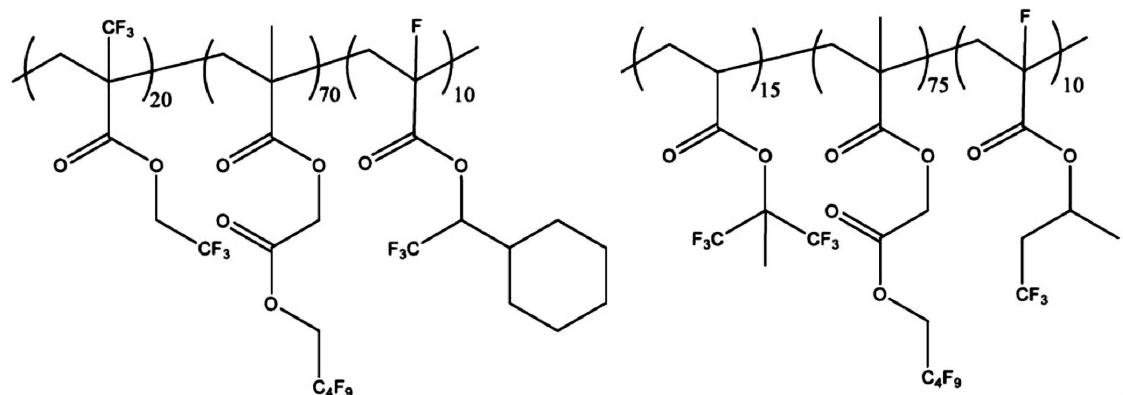
10



20



30



40

【 0 0 6 1 】

50

### 半導体素子の製造

液浸リソグラフィーのための表面活性ポリマーの含有量下限は、一般的にフォトレジスト構成要素の浸出を防ぐ必要性によって指示される。表面活性ポリマーは、トップコート組成物の全固形分に基づいて、典型的には1～30重量%、より典型的には3～20重量%または5～15重量%の量で組成物中に存在する。表面活性ポリマーの重量平均分子量は、典型的には400,000未満、好ましくは5000～50,000、より好ましくは5000～25,000である。

#### 【0062】

任意の追加のポリマーは、トップコート組成物中に存在し得る。例えば、添加ポリマーは、レジスト特徴プロファイルを調整するため、および/またはレジストトップロスを制御するためにマトリクスピリマーおよび表面活性ポリマーに加えて提供され得る。添加ポリマーは、典型的には、表面活性ポリマーがトップコート層/フォトレジスト層界面から離れてトップコート表面へと他のポリマーから自己分離することができるよう、マトリクスピリマーと混和性であり、かつ表面活性ポリマーと実質的に非混和性であるべきである。

#### 【0063】

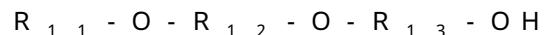
トップコート組成物を配合し、流延するための典型的な溶媒材料は、トップコート組成物の構成要素を溶解または分散させるが、下のフォトレジスト層を認識できるほどには溶解しない、任意の材料である。好ましくは、全溶媒は有機系（すなわち、50重量%超の有機物）、典型的には90～100重量%、より典型的には99～100重量%、または100重量%の有機溶媒であり、例えば、全溶媒に基づいて0.05～1重量%の量で存在し得る残留水分または他の汚染物質を含まない。好ましくは、組成物中の他のポリマー（複数可）からの、分離表面活性ポリマーの効率的な相分離を達成するために、異なる溶媒、例えば、2つ、3つ、またはそれ以上の溶媒の混合物が使用されてもよい。溶媒混合物はまた、配合物の粘度を減少させるのに効率的であってもよく、これは、分注体積の減少を可能にする。

#### 【0064】

例示的な一態様において、2溶媒系または3溶媒系が、本発明のトップコート組成物において使用され得る。好ましい溶媒系は、主要溶媒および添加溶媒を含み、かつより薄い溶媒を含んでもよい。主要溶媒は、典型的にはトップコート組成物の非溶媒構成要素に関して優れた溶解性特徴を呈する。主要溶媒の望ましい沸点は、溶媒系の他の構成要素に依存する一方で、沸点は、典型的には添加溶媒の沸点未満であり、約130などの120～140の沸点が典型的である。好適な主要溶媒としては、例えば、n-ブタノール、イソブタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンタノール、2,3-ジメチル-1-ブタノール、4-メチル-2-ペンタノール、イソヘキサノール、イソヘプタノール、1-オクタノール、1-ノナノール、および1-デカノールなどのC4-C10一価アルコール、ならびにこれらの混合物が挙げられる。主要溶媒は、溶媒系に基づいて、典型的には30～80重量%の量で存在する。

#### 【0065】

添加溶媒は、表面活性ポリマーとトップコート組成物中の他のポリマー（複数可）との相分離を促進して、自己分離性トップコート構造を促進することができる。さらに、沸点がより高いほど、添加溶媒は、コーティング中の先端乾燥作用を減少させることができる。添加溶媒が、溶媒系の他の構成要素よりも高い沸点を有することが典型的である。添加溶媒の望ましい沸点は、溶媒系の他の構成要素に依存する一方で、約190などの170～200の沸点が典型的である。好適な添加溶媒としては、例えば、式：



のもののようなヒドロキシアルキルエーテルが挙げられ、式中、R<sub>1,1</sub>は、任意に置換されたC1-C2アルキル基であり、R<sub>1,2</sub>およびR<sub>1,3</sub>は独立して、任意に置換されたC2-C4アルキル基から選択され、そのようなヒドロキシアルキルエーテルの混合物は異性体混合物を含む。例示的なヒドロキシアルキルエーテルとしては、ジアルキルグリコ

10

20

30

40

50

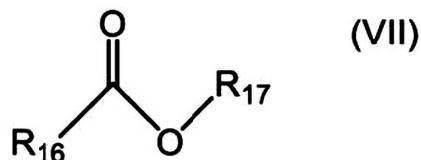
ールモノアルキルエーテルおよびその異性体、例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、これらの異性体、およびこれらの混合物が挙げられる。添加溶媒は、溶媒系に基づいて、典型的には3~15重量%の量で存在する。

【0066】

粘度を低下させ、より少ない分注体積でのコーティング被覆範囲を改善するために、より薄い溶媒が使用されてもよい。より薄い溶媒は、主要溶媒と比較して、典型的には組成物の非溶媒構成要素にはより不良な溶媒である。より薄い溶媒の望ましい沸点は、溶媒系の他の構成要素に依存する一方で、約170などの140~180の沸点が典型的である。好適なより薄い溶媒としては、例えば、C8-C12n-アルカンなどのアルカン、例えば、n-オクタン、n-デカン、n-ドデカン、これらの異性体、およびこれらの異性体の混合物、ならびに/または式、R<sub>14</sub>-O-R<sub>15</sub>のものなどのアルキルエーテルが挙げられ、式中、R<sub>14</sub>およびR<sub>15</sub>は独立して、C2-C8アルキル、C2-C6アルキル、およびC2-C4アルキルから選択される。アルキルエーテル基は、直鎖または分岐であってもよく、対称または非対称であってもよい。特に好適なアルキルエーテルとしては、例えば、イソブチルエーテル、イソペンチルエーテル、イソブチルイソヘキシルエーテル、およびこれらの混合物が挙げられる。他の好適なより薄い溶媒としては、エステル溶媒、例えば、一般式(VII):

【0067】

【化11】



【0068】

によって表されるものが挙げられ、式中、R<sub>16</sub>およびR<sub>17</sub>は独立して、C3-C8アルキルから選択され、R<sub>16</sub>およびR<sub>17</sub>中の炭素原子の総数を合わせると、6より大きい。好適なそのようなエステル溶媒としては、例えば、ペンタン酸プロピル、ペンタン酸イソプロピル、3-メチルブタン酸イソプロピル、2-メチルブタン酸イソプロピル、ピバリン酸イソプロピル、イソ酪酸イソブチル、イソ酪酸2-メチルブチル、2-メチルブタン酸2-メチルブチル、2-メチルヘキサン酸2-メチルブチル、ヘプタン酸2-メチルブチル、ヘプタン酸ヘキシル、n-酪酸n-ブチル、n-酪酸イソアミル、およびイソ吉草酸イソアミルが挙げられる。より薄い溶媒は、使用される場合、溶媒系に基づいて、典型的には10~70重量%の量で存在する。

【0069】

特に好ましい溶媒系としては、4-メチル-2-ペンタノール、ジプロピレングリコールメチルエーテル、およびイソ酪酸イソブチルが挙げられる。2および3構成要素系に関して例示的な溶媒系が記載されている一方で、追加の溶媒が使用されてもよいことが明白であるべきである。例えば、1つ以上の追加の主要溶媒、より薄い溶媒、添加溶媒、および/または他の溶媒が用いられてもよい。

【0070】

トップコート組成物は、1つ以上の他の任意の構成要素を含んでもよい。例えば、組成物は、抗反射特性を改良するための光線性色素および造影剤、抗ストリエーション剤などのうちの1つ以上を含んでもよい。そのような任意の添加剤は、使用される場合、オーバーコーティング組成物の全固形分に基づいて、典型的には0.1~10重量%などの少量で組成物中に存在する。

【0071】

光酸発生剤(PAG)および/または熱酸発生剤(TAG)化合物などの酸発生剤化合物を、トップコート組成物中に含むことが有利であり得る。好適な光酸発生剤は化学增幅

10

20

30

40

50

型フォトレジストの当該技術分野において既知であり、例えば、オニウム塩、例えば、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホン酸塩、(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホン酸塩、トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホン酸塩、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホン酸塩；ニトロベンジル誘導体、例えば、2-ニトロベンジル-p-トルエンスルホン酸塩、2,6-ジニトロベンジル-p-トルエンスルホン酸塩、および2,4-ジニトロベンジル-p-トルエンスルホン酸塩；スルホン酸エステル、例えば、1,2,3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、および1,2,3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン；ジアゾメタン誘導体、例えば、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン；グリオキシム誘導体、例えば、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、およびビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム；N-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体、例えば、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル；ならびにハロゲン含有トリアジン化合物、例えば、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、および2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジンを含む。そのようなPAGのうちの1つ以上が使用され得る。

## 【0072】

10

好適な熱酸発生剤は、例えば、2-ニトロベンジルトシレート、2,4-ジニトロベンジルトシレート、2,6-ジニトロベンジルトシレート、4-ニトロベンジルトシレートなどのニトロベンジルトシレート；2-トリフルオロメチル-6-ニトロベンジル4-クロロベンゼンスルホネート、2-トリフルオロメチル-6-ニトロベンジル4-ニトロベンゼンスルホネートなどのベンゼンスルホネート；フェノール、4-メトキシベンゼンスルホネートなどのフェノールスルホン酸エステル類；10-カンファースルホン酸のトリエチルアンモニウム塩、トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、ペルフルオロブタンスルホン酸などの有機酸のアルキルアンモニウム塩；および特定のオニウム塩を含む。様々な芳香族(アントラセン、ナフタレン、またはベンゼン誘導体)スルホン酸アミン塩は、TAGとして用いられ得、米国特許第3,474,054号、第4,200,729号、第4,251,665号、および第5,187,019号に記載されているものを含む。TAGの例としては、NACURE(商標)、CDX(商標)、およびK-PURE(商標)、例えば、NACURE 5225、CDX-2168E、K-PURE(商標)2678およびK-PURE(商標)2700、の名称でKing Industries、Norwalk、Conn.USAにより販売されているものを含む。そのようなTAGのうちの1つ以上が使用され得る。

30

## 【0073】

用いられる場合、1つ以上の酸発生剤は、組成物の全固形分に基づいて、トップコート組成物中、例えば、0.1~8重量%などの比較的少量で利用される。1つ以上の酸発生剤化合物のそのような使用は、下のレジスト層中にパターン化される、現像された像のリソグラフィー性能、特に解像度に有利な影響を与える。

40

## 【0074】

組成物から形成されるトップコート層は、典型的には193nmで1.4以上、好ましくは193nmで1.47以上の屈折指数を有する。屈折指数は、マトリクスピリマー、表面活性ポリマー、添加ポリマー、またはオーバーコーティング組成物の他の構成要素の組成物を変更することによって調整され得る。例えば、オーバーコーティング組成物中の有機含有量の相対量の増加は、層の増加した屈折率を提供し得る。好ましいオーバーコーティング組成物層は、標的露光波長で、液浸流体の屈折率とフォトレジストの屈折率との間の屈折率を有するであろう。

## 【0075】

50

フォトレジストトップコート組成物は、既知の手順に従って調製され得る。例えば、組成物は、組成物の固体構成要素を溶媒構成要素中に溶解させることによって調製され得る。本組成物の望ましい全固形分含有量は、組成物中の特定のポリマーおよび望ましい最終層厚さなどの要因に依存するであろう。好ましくは、オーバーコーティング組成物の固形分含有量は、組成物の総重量に基づいて、1～10重量%、より好ましくは1～5重量%である。組成物全体の粘度は、典型的には1.5～2センチポアズ(c p)である。

【0076】

フォトレジスト

本発明において有用なフォトレジスト組成物は、酸感受性である(ソフトベーク、活性化放射線への露光、および露光ベークの後、光酸発生剤によって生じた酸との反応の結果として、フォトレジスト組成物層の一部として、ポリマーおよび組成物層が現像剤中で溶解性の変化を受けることを意味する)マトリクスピリマーを含む化学增幅型フォトレジスト組成物を含む。レジスト配合物はポジ型またはネガ型であり得るが、典型的にはポジ型である。ポジ型フォトレジストにおいて、溶解性の変化は、典型的には、マトリクスピリマー中の光酸レイビルエステルなどの酸レイビル基またはアセタール基が、活性化放射線への露光および熱処理時に光酸促進脱保護反応を受けるときに、もたらされる。本発明に有用である好適なフォトレジスト組成物は、商業的に入手可能である。

【0077】

193 nmなどの波長での造影のためには、マトリクスピリマーは、フェニル、ベンジル、または他の芳香族基(そのような基が高度に放射線を吸収する場合)を実質的に含まない(例えば、15モル%未満)か、または全く含まない。芳香族基を実質的に含まないか、全く含まない好適なポリマーは、その全てがShiple Companyのものである、欧州出願第930542A1号、ならびに米国特許第6,692,888号および第6,680,159号に開示されている。好ましい酸レイビル基としては、例えば、マトリクスピリマーのエステルのカルボキシル酸素に共有結合的に連結した三級非環状アルキル炭素(例えば、t-ブチル)または三級脂環式炭素(例えば、メチルアダマンチル)を含有するアセタール基またはエステル基が挙げられる。

【0078】

好適なマトリクスピリマーとしては、好ましくはアクリル酸t-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、アクリル酸メチルアダマンチル、メタクリル酸メチルアダマンチル、アクリル酸エチルフェンチル、およびメタクリル酸エチルフェンチルなどの酸レイビル(アルキル)アクリル酸塩単位を含む(アルキル)アクリル酸塩単位と、他の非環状アルキルおよび脂環式(アルキル)アクリル酸塩とを含むポリマーがさらに挙げられる。そのようなポリマーは、例えば、米国特許第6,057,083号、欧州公開出願第01008913A1および第00930542A1号、ならびに米国特許第6,136,501号に記載されている。他の好適なマトリクスピリマーとしては、例えば、任意で置換されたノルボルネンなどの非芳香族環状オレフィン(環内二重結合)の重合単位を含有するもの、例えば、米国特許第5,843,624号および第6,048,664号に記載されるポリマーが挙げられる。さらに他の好適なマトリクスピリマーとしては、欧州公開出願第01008913A1号および米国特許第6,048,662号に開示されているような、重合無水物単位、特に重合無水マレイン酸および/または無水イタコン酸単位を含むポリマーが挙げられる。

【0079】

マトリクスピリマーとしてまた好適なのは、ヘテロ原子、特に酸素および/または硫黄を含有する(ただし無水物以外、すなわちこの単位はケト環原子を含有しない)繰り返し単位を含有する樹脂である。ヘテロ脂環式単位はポリマー骨格に融合されることができ、ノルボルネン基の重合によって提供される融合炭素脂環式単位、および/または無水マレイン酸もしくは無水イタコン酸の重合によって提供される無水物単位を含むことができる。そのようなポリマーは、PCT/US01/14914および米国特許第6,306,554号に記載されている。他の好適なヘテロ原子基含有マトリクスピリマーとしては、

10

20

30

40

50

例えば、米国特許第7,244,542号に開示されるような、ヒドロキシナフチル基などの、1つ以上のヘテロ原子（例えば、酸素または硫黄）含有基で置換された重合炭素環状単位を含有するポリマーが挙げられる。

【0080】

上述のマトリクスピリマーのうちの2つ以上の混成物が、フォトレジスト組成物中に好適に使用され得る。

【0081】

フォトレジスト組成物中の使用のための好適なマトリクスピリマーは、商業的に入手可能であり、当業者によって容易に作製され得る。マトリクスピリマーは、レジストの露光されたコーティング層を、好適な現像剤溶液中で現像可能にするのに十分な量でレジスト組成物中に存在する。典型的に、マトリクスピリマーは、レジスト組成物の全固形分に基づいて、50～95重量%の量で組成物中に存在する。マトリクスピリマーの重量平均分子量 $M_w$ は、典型的には100,000未満、例えば、5000～100,000、より典型的には5000～15,000である。

10

【0082】

フォトレジスト組成物は、活性化放射線への露光時に、組成物のコーティング層中に潜像を生じさせるのに十分な量で用いられる光酸発生剤（PAG）などの光活性構成要素をさらに含む。例えば、光酸発生剤は、好適にはフォトレジスト組成物の全固形分に基づいて、約1～20重量%の量で存在する。典型的には、非化学增幅型材料と比較して、化学增幅型レジストには、より少ない量のPAGが好適である。好適なPAGは、化学增幅型フォトレジストの当該技術分野において既知であり、例えば、トップコート組成物に関して上述されるものが挙げられる。

20

【0083】

フォトレジスト組成物に好適な溶媒としては、例えば、2-メトキシエチルエーテル（ジグライム）、エチレングリコールモノメチルエーテル、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル；酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル；乳酸メチルおよび乳酸エチルなどの乳酸塩；プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、およびプロピオン酸エチルエトキシ、およびイソ酪酸メチル-2-ヒドロキシなどのプロピオン酸塩；酢酸メチルセロソルブなどのセロソルブエステル；トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素；ならびにアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、および2-ヘプタノンなどのケトンが挙げられる。上述の溶媒のうちの2つ、3つ、またはそれ以上の混成物の溶媒の混成物もまた、好適である。溶媒は、フォトレジスト組成物の総重量に基づいて、典型的には90～99重量%、より典型的には95～98重量%の量で組成物中に存在する。

30

【0084】

フォトレジスト組成物はまた、他の任意の材料を含んでもよい。例えば、組成物は、光線性色素および造影剤、抗ストリエーション剤、可塑剤、速度増強剤、増感剤などのうちの1つ以上を含んでもよい。そのような任意の添加は、使用される場合、フォトレジスト組成物の全固形分に基づいて、典型的には0.1～10重量%などの少量で組成物中に存在する。

40

【0085】

レジスト組成物の好ましい任意の添加剤は、追加の塩基である。好適な塩基は当該技術分野において既知であり、例えば、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ピバルアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N1,N1,N3,N3-テトラブチルマロンアミド、1-メチルアゼパン-2-オン、1-アリルアゼパン-2-オン、およびtert-ブチル1,3-ジヒドロキシ-2-(ヒドロキシメチル)プロパン-2-イルカルバミン酸塩などの直鎖および環状のアミドならびにその誘導体；ピリジンおよびジ-tert-ブチルピリジンなどの芳香族；トリイソプロパノールアミン、n-tert-ブチルジエタノールアミン、トリス(2-アセトキシ-エチル)アミン、2,2,2,2-（エタン-1,2-ジイルビス(アザントリイル)）テトラエタノール、および2-（

50

ジブチルアミノ)エタノール、2,2,2-ニトリロトリエタノールなどの脂肪族アミン；1-(tert-ブトキシカルボニル)-4-ヒドロキシピペリジン、tert-ブチル1-ピロリジンカルボン酸塩、tert-ブチル2-エチル-1H-イミダゾール-1-カルボン酸塩、ジ-tert-ブチルピペラジン-1,4-ジカルボン酸塩、およびN(2-アセトキシ-エチル)モルホリンなどの環状脂肪族アミンを含む。追加の塩基は、フォトレジスト組成物の全固形分に基づいて、例えば、0.01～5重量%、好ましくは0.1～2重量%の比較的少量で好適に使用される。

#### 【0086】

フォトレジストは、以下の既知の手順に従って調製され得る。例えば、レジストは、フォトレジストの固体構成要素を溶媒構成要素中に溶解させることによって、コーティング組成物として調製され得る。フォトレジストの望ましい全固形分含有量は、組成物中の特定のポリマー、最終層厚さ、および露光波長などの要因に依存するであろう。典型的には、フォトレジストの固形分含有量は、フォトレジスト組成物の総重量に基づいて、1～10重量%、より典型的には2～5重量%で変動する。

#### 【0087】

##### リソグラフィ処理

液体フォトレジスト組成物は、スピンドルコーティング、ディッピング、ローラコーティング、または他の従来のコーティング技術などによって基板に塗布されることができ、スピンドルコーティングが典型的である。スピンドルコーティングする際、コーティング溶液の固形分含有量は、利用される特定のスピンドル機器、溶液の粘度、スピナーの速度、およびスピンドルに許容される時間量に基づいて、望ましいフィルム厚さを提供するように調節され得る。

#### 【0088】

本発明の方法において使用されるフォトレジスト組成物は、フォトレジストを塗布するための従来の様式で、好適に基板に塗布される。例えば、組成物は、シリコンウェーハ上、または1つ以上の層でコーティングされ、マイクロプロセッサもしくは他の集積回路構成要素の生産のための特徴部を表面上に有するシリコンウェーハ上に塗布され得る。アルミニウム-酸化アルミニウム、ヒ化ガリウム、セラミック、水晶、銅、およびガラス基板などもまた、好適に用いられ得る。フォトレジスト組成物は、典型的には、抗反射層上、例えば、有機抗反射層上に塗布される。

#### 【0089】

本発明のトップコート組成物は、スピンドルコーティングが典型的である、フォトレジスト組成物との関連で上述されるものなどの任意の好適な方法によってフォトレジスト組成物上に塗布され得る。

#### 【0090】

表面上への本フォトレジストのコーティングの後、それは、典型的にはフォトレジストコーティングが非粘着性になるまで、溶媒を除去するために加熱(ソフトベーク)されてもよく、またはフォトレジスト層は、トップコート組成物が塗布され、単一熱処理ステップにおいてフォトレジスト組成物層およびトップコート組成物層の両方からの溶媒が実質的に除去された後に乾燥されてもよい。

#### 【0091】

その後、オーバーコーティングされたトップコート層を有する本フォトレジスト層は、パターン化されたフォトマスクを通して、フォトレジストの光活性構成要素に対して活性化する放射線に露光される。露光は、典型的には液浸走査器によって行われるが、代替的には乾式(非液浸)露光用具によって行われてもよい。

#### 【0092】

露光ステップ中、フォトレジスト組成物層はパターン化された活性化放射線に露光され、露光エネルギーは、露光用具およびフォトレジスト組成物の構成要素によって、典型的には1～100mJ/cm<sup>2</sup>の範囲である。フォトレジストに対して活性化する放射線にフォトレジスト組成物を露光することへの、本明細書における言及は、放射線が、光活性構成要素の反応を引き起こすこと、例えば、光酸発生剤化合物から光酸を生成することな

10

20

30

40

50

どによって、フォトレジスト中に潜像を形成することができることを示す。

【0093】

フォトレジスト組成物（および、光感受性である場合、トップコート組成物）は、典型的には短い露光波長、例えば、248 nm、193 nmなど300 nm未満の波長、および13.5 nmなどのEUV波長を有する放射線によって光活性化される。露光の後、組成物の層は、典型的には、約70～約160の範囲の温度でベークされる。

【0094】

その後、フィルムは、典型的には、例えば、テトラ-アルキル水酸化アンモニウム溶液、典型的には0.26 Nのテトラメチル水酸化アンモニウムなどの水酸化四級アンモニウム溶液；エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、またはメチルジエチルアミンなどのアミン溶液；ジエタノールアミンまたはトリエタノールアミンなどのアルコールアミン；およびピロールまたはピリジンなどの環状アミンから選択される水性塩基現像剤での処理によって現像される。一般的に、現像は、当該技術分野において認知される手順に従う。

【0095】

フォトレジスト層の現像の後、現像された基板は、レジストが剥がされたそれらの領域上について、例えば、当該技術分野において既知である手順に従って、レジストが剥がされた基板領域の化学的エッチングまたはめっきすることによって、選択的に処理され得る。そのような処理の後、基板上に残るレジストは、既知の剥離手順を使用して除去され得る。

【0096】

以下の非限定的な実施例は、本発明を例示するものである。

【実施例】

【0097】

分子量測定：

ポリマーの数平均および重量平均分子量、 $M_n$ および $M_w$ 、ならびに多分散（PDI）値（ $M_w/M_n$ ）を、示差屈折率検出器を備えたWaters Alliance System GPC上でポリスチレン当量値を使用してゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって測定した。試料を、約1 mg / mLの濃度のHPLC等級のTHF中に溶解させ、4つのShodex（商標）カラム（KF805、KF804、KF803、およびKF802）を通して注入した。1 mL / 分の流量および35の温度を維持した。狭分子量PS標準（Easical PS-2, Polymer Laboratories, Inc.）によって、カラムを較正した。

【0098】

溶解速度（DR）測定：

TEL ACT-8ウェーハトラック上で、8インチのシリコンウェーハを、120で30秒間、HMDsでプライム処理し、次いで、1500 rpmのスピン速度を使用して4-メチル-2-ペンタノール中に14重量%の固形分を含むマトリクスピリマー溶液でコーティングし、ウェーハを90で60秒間ソフトベークした。フィルム厚さを、Thermawave Optiprobeフィルム厚さ測定ツール上で測定し、典型的には約400 nmであった。溶解速度を、0.001秒のデータ収集間隔を用いて、入射波長470 nmでLTJ ARM-808 EUV溶解速度モニター上でMF CD-26現像剤（0.26 Nテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）中で測定した。

【0099】

接触角測定

TEL ACT-8ウェーハトラック上、8インチのシリコンウェーハを、120で30秒間、ヘキサメチルジシラザン（HMDs）でプライム処理し、385のそれぞれのトップコート組成物でコーティングし、90で60秒間ソフトベークした。Krusk's接触角度計上で、脱イオンMillipore濾過水を使用して、トップコート組成物のそれぞれの後退接触角（RCA）を測定した。後退接触角（RCA）測定を、50 μL

10

20

30

40

50

の液滴サイズおよび1単位/秒の傾斜速度で実施した。一旦水滴を試験ウェーハ表面上に置くと、ウェーハステージ傾斜を直ちに開始した。ウェーハステージ傾斜の間、液滴の映像を、液滴がその元の位置から滑り落ちるまで毎秒20フレームの速度で撮影した。映像内の各フレームを分析し、液滴が滑り始めたばかりのフレーム上の液滴の画像を使用して、その対応する接線によってRCAを決定した。

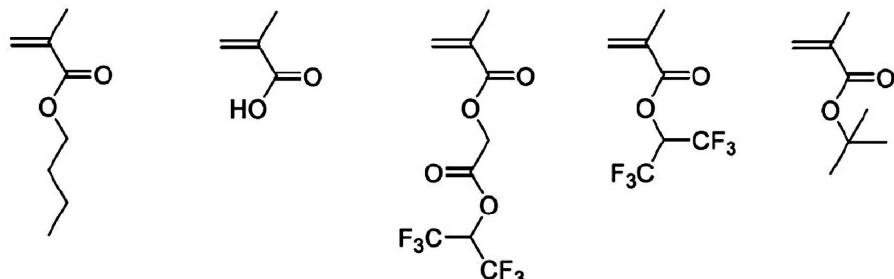
## 【0100】

樹脂の調製：

以下のモノマーを使用して、以下に説明されるように、マトリクスピリマーおよび表面活性ポリマーを調製した。

## 【0101】

## 【化12】



A-1

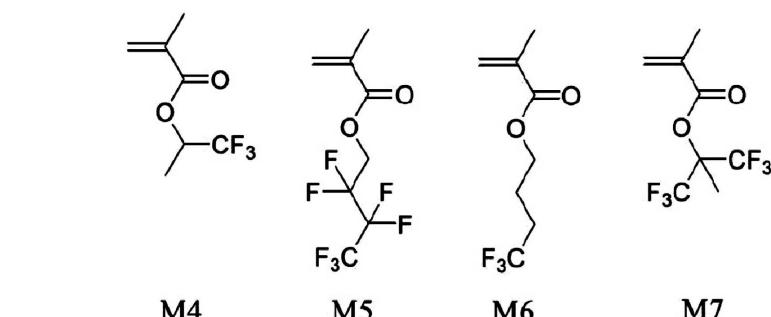
A-2

M1

M2

M3

10



M4

M5

M6

M7

20

## 【0102】

30

マトリクスピリマー(MP)合成

供給溶液を、10gのプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、7gのモノマーA1、3gのモノマーA2、および0.50gのWako V-601開始剤を容器内で組み合わせ、混合物を攪拌し、構成要素を溶解させて調製した。8.6gのPGMEを反応管に導入し、この管を窒素によって30分間バージした。次に、反応管を攪拌しながら95まで加熱した。次いで、供給溶液を反応管に導入し、1.5時間の間にわたって供給した。反応管を、攪拌しながら95でさらに3時間維持し、その後室温まで冷却させた。反応混合物を1/5のメタノール/水(v/v)に滴下することによりポリマーを沈殿させ、濾過により収集し、真空下で乾燥させた。ポリマーPM1を、白色固体粉末として得た[Mw=12640Da、PDI=1.8、ポリマー中のA1:A2=70:30重量%]。

40

## 【0103】

表面活性ポリマー(SAP)合成

表面活性ポリマーPS1：

丸底フラスコに、90gのプロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGME A)および1.54gのWako V-601開始剤、続いて24.71gのモノマーM1および3.77gのモノマーM2を添加した。無色の溶液を、攪拌しながら15分間窒素下でバージすることによって脱酸素化した。反応混合物を攪拌し、18時間85まで加熱した。その後、反応混合物を室温まで冷却させた。反応混合物を1:4のメタノール:水(v/v)に滴下することによりポリマーを沈殿させ、濾過により収集し、真空下で

50

乾燥させた。それによって、表面活性ポリマーPS1が形成された。[Mw = 31090 Da、PDI = 2.45]。

【0104】

表面活性ポリマーPS2～PS6およびCP1～CP3（比較例）：

表面活性ポリマーPS2～PS6およびCP1～CP3（比較例）を、表面活性ポリマーPS1のために使用した手法と同様の手法を用いて合成した。ポリマーの各々について、<sup>1</sup>H NMR (600 MHz)、重量平均分子量、および分散度 (Mw/Mn) によって決定されるような構造単位、組成比は、表1に示される。

【0105】

【表1】

10

表1

実施例	表面活性ポリマー	モノマー (モル%)							Mw/Mn(kDa)	RCA (°C)	TMAH DR(Å/秒)
		M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7			
1	PS1	90	10						45.53/15	88.1	3.2
2	PS2	80	20						31.09/12.66	88.3	0.7
3	PS3	77		23					15.94/9.53	90.1	2.1
4	PS4	56			44				18.99/8.22	83.2	0.5
5	PS5	56				44			23.5/8.19	82.6	0.5
6	PS6	57					43		26.3/8.9	90.3	0.5
7(Comp)	CP1	30		70					11.7/5.85	83.1	0
8(Comp)	CP2	50		50					10.69/7.43	85.6	0
9(Comp)	CP3	90		10					12.5/9.4	86.2	9.3

Comp = 比較例、RCA = 後退接触角

【0106】

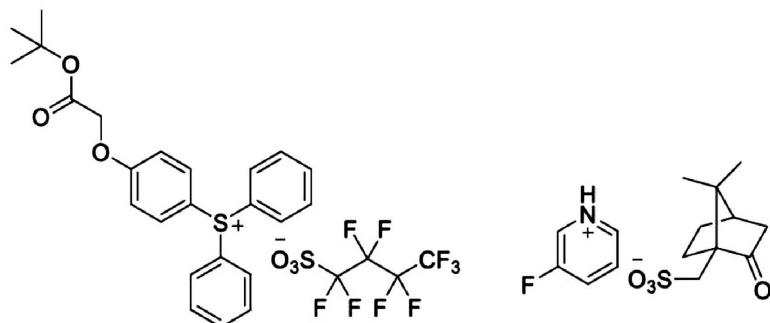
トップコート添加剤

以下の小分子添加剤B1およびC1を使用して、以下に説明されるトップコート組成物を調製した。

【0107】

40

## 【化13】



10

B1

C1

## 【0108】

## トップコート組成物の調製

トップコート組成物を、表2に示されるとおりの量で、4-メチル-2-ペンタノール、イソ酪酸イソブチル、およびジプロピレングリコールメチルエーテルを含む溶媒系に、表2に示される構成成分を添加することによって配合した。各混合物を0.2μmのPTEディスクを通して濾過した。

## 【0109】

20

## 【表2】

表2

トップコート組成物	マトリクスポリマーPM1	表面活性ポリマーPS	化合物B1	化合物C1	溶媒		
TC1	1.142	PS1(0.158)	0.013	0.007	4M2P(32.564)	IBIB(60.195)	DPM(5.921)
TC2	1.142	PS2(0.158)	0.013	0.007	4M2P(32.564)	IBIB(60.195)	DPM(5.921)
TC3(Comp)	1.142	CP2(0.158)	0.013	0.007	4M2P(32.564)	IBIB(60.195)	DPM(5.921)
TC4(Comp)	1.142	CP3(0.158)	0.013	0.007	4M2P(32.564)	IBIB(60.195)	DPM(5.921)

Comp=比較例、4M2P=4-メチル-2-ペンタノール、IBIB=イソ酪酸イソブチル、DPM=ジプロピレングリコールメチルエーテル。すべての値はグラム(g)。

## 【0110】

## リソグラフィおよびパターン欠陥試験

パターン欠陥試験を、1.35NA、0.85/0.75内/外シグマ、およびX偏光を用いたダイポール35Y照明で、TEL Lithius 300mmウェーハトラックおよびASML 1900i液浸走査器を用いて実施した。300mmのペアSiウェーハを、60秒間205の硬化を使用してAR(商標)40A反射防止剤(The Dow Chemical Company)でコーティングし、厚さ800の第1の底部反射防止コーティング(BARC)を形成した。AR(商標)104反射防止剤(The Dow Chemical Company)を、60秒間175の硬化を使用して第1のBARC層にわたってコーティングし、厚さ400の第2のBARC層を形成した。EPIC(商標)2099フォトレジスト(The Dow Chemical Company)を、BARC STACK上にコーティングし、60秒間95でソフトベークし、厚さ950のフォトレジスト層を形成した。フォトレジスト層を、それぞれのトップコート組成物TC1~TC4でコーティングし、385の厚さまで60秒間90でソフトベークした。ウェーハを、45nm 1:1のライン/スペースパターンに浸漬走査器上で露光し、露光後に60秒間95でベークした。露光後のベークに続いて、ウェーハを20秒のループサイクルで0.26N水性TMAH現像剤で現像し、蒸留水で

30

40

50

すすぎ、スピンドル乾燥させた。KLA-Tencor 2800欠陥検査ツール上で、パターン化されたウェーハを検査した。欠陥分析の結果は、表3に提供される。

【0111】

【表3】

表3

トップコート 組成物	表面活性 ポリマー	M1 (モル%)	M2 (モル%)	M3 (モル%)	欠陥密度 (/cm <sup>2</sup> )	10
TC1	PS1	90	10	-	0.37	
TC2	PS2	84	16	-	0.38	
TC3(Comp)	CP2	50	-	50	1.27	
TC4(Comp)	CP3	90	-	10	4.63	

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
**G 0 3 F** 7/20 (2006.01) H 0 1 L 21/30 5 6 5  
**G 0 3 F** 7/20 5 2 1

- (72)発明者 アービンダー・カウアー  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45  
 5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 チュンイー・ウー  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45  
 5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 ジョシュア・エイ・カイツ  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45  
 5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 ミンチー・リー  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45  
 5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 ドリス・カン  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45  
 5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 シーセン・ホウ  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45  
 5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 コン・リュー  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45  
 5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内

審査官 塚田 剛士

- (56)参考文献 国際公開第2013/047072 (WO, A1)  
 特開2016-212420 (JP, A)  
 米国特許出願公開第2016/0333212 (US, A1)  
 特開2015-135490 (JP, A)  
 特開2010-134006 (JP, A)  
 特開2006-184574 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

**G 0 3 F** 7/04 - 7/18